FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

A. KURTENACKER

128. BAND

VIERTES UND FÜNFTES (SCHLUSS-) HEFT

MIT 51 ABBILDUNGEN IM TEXT

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

1948

Z.anal. Chem.

Preis M 21.60

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden von etwa 30–40 Bogen vereinigt werden. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten, an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von M 32.– je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderabdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 99

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40
Berlin-Charlottenburg, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Band 128

Inhaltsverzeichnis.

Heft 4/5

Originalabhandlungen.

Seite

Kurtenacker, Albin, Remigius Fresenius 70 Jahre. (Unter-Themenau, Kr. Nikolsburg, CSR, 12. 8. 1886) 361

Fresenius, Remigius, 100 Jahre Chemisches Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden (1848–1948). (Wiesbaden, 4. 7. 1878) 363

Pfundt, Otto und **Gerhart Jander,** Eine verbesserte Apparatur für die visuelle Konduktometrie. Mit 3 Textabbildungen. (Neuwied/Rh., 30. 10. 1895; Alt-Döbern, Kr. Calau, 26. 10. 1892) 373

Schleicher, Alwin, Über Arbeit und Leistung elektroanalytischer Methoden. Mit 5 Textabbildungen. (Düren/Rheinl., 23. 2. 1883) 381

Strohecker, Robert und **Elmar Sierp,** Über die Flüchtigkeit von Metallen im Wasserdampfstrom. Mit 2 Textabbildungen. (Frankfurt/M., 24. 7. 1892; Dinslaken/Ndrh., 17. 3. 1920) 392

Schulek, Elemér und **Z. Somogyi,** Konstitution und Indikatoreigenschaften einiger Azofarbstoffe. Mit 7 Textabbildungen 398

Böttger, Wilhelm, Beiträge zu gravimetrischen und elektroanalytischen Bestimmungen (Nachlese). (Leisnig i. Sachsen, 2. 10. 1871) 421

Klement, Robert, Schnelle und einfache Bestimmung kleiner Mengen Calcium. (Bernau b. Berlin, 12. 9. 1899) 431

Scharrer, Karl, Beiträge zur Ermittlung kleinster Mengen von Bor und Kupfer. (Linz, 18. 7. 1892) 435

Fischer, Werner und **Heinrich Keim,** Untersuchungen zur analytischen Bestimmung von Germaniumspuren. (Elberfeld, 21. 8. 1902; Leverkusen 28. 8. 1915) 443

Jantsch, G., A. Hummer-Groupa und **I. Gansinger,** Über die Bestimmung von kleinsten Zinnmengen. Mit 1 Textabbildung 451

Rienäcker, Günther und **Gerhard Knauel,** Die maßanalytische Bestimmung des Thalliums mit Bromat in Gegenwart von Eisen und die potentiometrische Mikrotitration in der Toxikologie. Mit 2 Textabbildungen. (Bremen, 13. 5. 1904; Herzberg i. Harz, 1. 3. 1918) 459

Remigius Fresenius 70 Jahre.

Am 4. Juli 1948 begeht der Leiter und Mitinhaber des Laboratoriums Fresenius, Professor Dr. phil. Remigius Fresenius seinen 70. Geburtstag.

Fresenius wurde am 4. Juli 1878 zu Wiesbaden als ältester Sohn des Geheimen Regierungsrates Professor Dr. Heinrich Fresenius geboren. Er ist also der Enkel des Altmeisters der analytischen Chemie C. Remigius Fresenius. Nach Absolvierung des humanistischen Gymnasiums in Wiesbaden erhielt der junge Fresenius seine analytische Ausbildung in dem Laboratorium seines Großvaters, der ihn noch selbst in die ihm so liebe Wissenschaft einführte. Nach den drei Wiesbadener Semestern studierte er an den Universitäten Berlin und Bonn Chemie und erwarb 1902 den Doktorgrad der Philosophie auf Grund der bei R. Anschütz in Bonn ausgeführten Dissertation „Über Abkömmlinge der Acetylsalicylsäure". Nach kurzer Assistentenzeit am väterlichen Laboratorium ging Fresenius als Assistent an das Nahrungsmitteluntersuchungsamt der Landwirtschaftskammer für die Provinz Schleswig-Holstein in Kiel, wo er die Prüfung als Lebensmittelchemiker ablegte.

Mit Beginn des Jahres 1906 kehrte Fresenius nach Wiesbaden zurück und wirkte von da ab in dem der Familie gehörenden Laboratorium, dessen Leitung er im Jahre 1920 übernahm. Die Wiesbadener Tätigkeit wurde zweimal für längere Zeit unterbrochen, das erstemal durch einen Studienaufenthalt am Classenschen Institut der technischen Hochschule in Aachen zum Zwecke des Studiums der elektroanalytischen Methoden, das zweitemal durch die Kriegsdienstleistung als Rittmeister und Führer einer Munitionskolonne in den Jahren 1914–1918.

Fresenius entfaltete in Wiesbaden in enger Zusammenarbeit zunächst mit seinem Vater, dann besonders mit seinem Vetter und Mitinhaber des Laboratoriums Ludwig Fresenius eine rege Tätigkeit auf wissenschaftlichem und technischem Gebiet.

Der Tradition des Laboratoriums entsprechend wurden zahlreiche deutsche und außerdeutsche Mineralquellen neu untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Einzeldruckschriften veröffentlicht. Außerdem wurde das Mineralquellen-Problem in einer Anzahl Abhandlungen erörtert, die in verschiedenen Fachzeitschriften erschienen. Im Handbuch der Lebensmittelchemie schrieb Fresenius in Gemeinschaft mit Dick und Hartmann den Abschnitt „Charakteristik, Untersuchung und Beurteilung der Mineralwässer", in welchem die vielen eigenen Erfahrungen und die Erfahrungen des Wiesbadener Laboratoriums auf dem Mineralwassergebiet niedergelegt sind.

Weitere analytische Untersuchungen erstreckten sich u. a. auf die Anwendung des Cupferrons in der quantitativen Analyse, auf die Bestimmung des Eisens in Eisenerzen, auf die Schwefelbestimmung in Schwefelkies, die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl und andere Probleme. Als Mitglied des Chemiker-Fachausschusses der Gesellschaft „Metall und Erz" beteiligte sich Fresenius maßgebend an der Festlegung der Arbeitsvorschriften zur Analyse der Metalle, die in dem gleichnamigen Standardwerk gesammelt sind.

In der dem Laboratorium angegliederten Fachschule zur Heranbildung von Chemotechnikern hielt er durch lange Jahre die Experimentalvorlesung über anorganische Chemie, außerdem ließ er sich die Unterweisung der Studierenden im Praktikum angelegen sein. Die Fachschule erlebte unter seiner Leitung eine vorher nicht gekannte Blüte. Die Zahl der Studierenden stieg sprunghaft von 50 auf etwa 180. Um die große Zahl der Schüler unterbringen und zeitgemäß ausbilden zu können, waren umfangreiche bauliche Investitionen notwendig. So entstanden ein sehr gut eingerichtetes elektroanalytisches Laboratorium, ein mit allen modernen Einrichtungen versehener Hörsaal und ein neues bakteriologisches Laboratorium. Leider ist ein großer Teil dieser Einrichtungen im Jahre 1945 durch Fliegerangriff vernichtet worden.

Die klassischen Anleitungen zur qualitativen und quantitativen chemischen Analyse von C. Remigius Fresenius, die bereits in vielen Auflagen und Neudrucken erschienen waren, erforderten eine gründliche Umarbeitung, um auf der Höhe der Zeit zu bleiben. Fresenius beteiligte sich an der Umarbeitung der Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, die 1919 in vollkommen neuer Gestalt erscheinen konnte. In der quantitativen Analyse war der Stoff bereits so angewachsen, daß es untunlich schien, eine Neuauflage der Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse herauszubringen. Dafür faßte Ludwig Fresenius den Plan, ein umfassendes Handbuch der analytischen Chemie zu schaffen, das alle wichtigen Forschungsergebnisse dieses Wissensgebietes zusammenfassen sollte. Der Plan fand in der Fachwelt Anklang, und viele bekannte Fachgelehrte erklärten sich zur Mitarbeit bereit. Als Herausgeber zeichnen R. Fresenius, Wiesbaden, und G. Jander, Greifswald. Sechs Bände des Handbuches sind trotz der durch den Krieg bedingten Schwierigkeiten bereits erschienen, weitere Bände sind im Druck oder liegen als Manuskripte vor. Alle Benutzer des Handbuches werden Fresenius für seine sorgfältige, gewissenhafte Herausgebertätigkeit Dank wissen.

Außer dem großen Handbuch gibt Fresenius zusammen mit Gehring Lehrbücher für den Unterricht im chemisch-analytischen Laboratorium heraus. Die Einführung in die qualitative Analyse erschien bereits in 3. Auflage. Sie dient auch an anderen Stellen als Leitfaden im chemischen Praktikum. Einführungen in die verschiedenen Zweige der quantitativen Analyse sind im Druck.

Eine besondere Fürsorge ließ Fresenius der Zeitschrift für analytische Chemie angedeihen, die seit ihrer Gründung im Wiesbadener Laboratorium erscheint. Seit 1920 Mitherausgeber, von 1936 bis 1945 alleiniger Herausgeber der Zeitschrift, verstand es Fresenius, die Zeitschrift trotz der Ungunst der Zeiten auf hohem wissenschaftlichen Niveau zu halten. Zahlreiche zusammenfassende Fortschrittsberichte, Buchbesprechungen usw. stammen aus seiner Feder.

In den „Nassauischen Lebensbildern" setzte Fresenius seinem Großvater Carl Remigius Fresenius, dessen Söhnen Heinrich und Wilhelm und dem Enkel Ludwig Fresenius bleibende Denkmäler.

Fresenius nahm und nimmt regen Anteil an dem wissenschaftlichen Vereinswesen. Er war u. a. Vorsitzender der Fachgruppe „Analytische Chemie", des Vereins Deutscher Chemiker und übernahm vor kurzem den Vorsitz der Fachgruppe freiberuflicher Chemiker in der Gesellschaft deutscher Chemiker in Hessen. Es war eine verdiente Ehrung, als ihm in Anerkennung seiner erfolgreichen Betätigung auf dem Gebiete der analytischen Chemie der Professortitel verliehen wurde.

Herausgeber und Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie verbinden mit den herzlichsten Glückwünschen zum 70. Geburtstag die Hoffnung, daß es Prof. Fresenius vergönnt sein möge, noch viele Jahre in gewohnter Schaffenskraft und Arbeitsfreude tätig zu sein.

---

100 Jahre Chemisches Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden (1848—1948)

Von

Remigius Fresenius

(Eingegangen am 12. Februar 1948.)

Am 1. Mai 1848 eröffnete Carl Remigius Fresenius in Wiesbaden das Chemische Laboratorium, das seinen Namen weithin bekanntgemacht hat. Als Schüler und Mitarbeiter Liebigs hatte er in Gießen promoviert und sich dort habilitiert. Im Herbst 1845 folgte der sechsundzwanzigjährige Privatdozent einem Ruf als Professor der Chemie, Physik und Technologie an das herzoglich nassauische landwirtschaftliche Institut in Wiesbaden. Da ihm ein Laboratorium nicht zur Verfügung gestellt werden konnte, entschloß er sich zur Errichtung eines solchen aus eigenen Mitteln. Er kaufte das Haus, das er seitdem bewohnte, und eröffnete darin mit einem Assi-

stenten und fünf Schülern sein Laboratorium, das er, den wachsenden Anforderungen entsprechend, ständig erweiterte und vergrößerte. Nahezu fünf Jahrzehnte lang hat er selbst das Laboratorium geführt. Als er im Jahre 1897 starb, übernahmen seine beiden Söhne Heinrich und Th. Wilhelm Fresenius und sein Schwiegersohn Ernst Hintz die Leitung. Im Jahre 1920 traten dann seine beiden Enkel, die Vettern Remigius und Ludwig Fresenius, an ihre Stelle. Heute führen Remigius Fresenius und Wilhelm Fresenius, der Sohn von Ludwig Fresenius, das Laboratorium.

An dieser Stelle soll nun nicht die Entwicklung des Laboratoriums Fresenius im einzelnen geschildert werden, vielmehr soll versucht werden, darzulegen, in welcher Richtung das Laboratorium[1] in den hundert Jahren seines Bestehens gearbeitet und wie es zur Förderung und Entwicklung der analytischen Chemie beigetragen hat. Dabei wird bewußt darauf verzichtet, die Namen der einzelnen Verfasser der vielen Arbeiten, die aus dem Laboratorium hervorgegangen sind, jeweils anzuführen. Sie finden sich in dem Literaturverzeichnis am Schluß dieser Arbeit.

Drei Gebiete sind es, auf denen das Laboratorium sich von Anfang an betätigt hat:

1. Literarische Tätigkeit.
2. Praktische Untersuchungstätigkeit.
3. Chemischer Unterricht.

Das Büchlein, das der Begründer des Laboratoriums als junger Student in Bonn zu eigener Übung schrieb, die „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse", erregte Aufsehen in der chemischen Welt [1][2]. Es brachte einen bis dahin noch nicht bekannten Analysengang für die damals noch Basen genannten Kationen, die als Metalloxyde aufgeführt wurden, und fand solchen Anklang, daß die Auflagen sehr rasch einander folgten. Zur 2. Auflage [2] schrieb Liebig das Vorwort. Die im Jahre 1895 erschienene 16. Auflage ist die letzte vom Verfasser herausgegebene. Sechs Abdrucke dieser Auflage folgten. Die 17. Auflage konnten seine Nachfolger zu seinem 100. Geburtstag fertigstellen [3]. Von den verschiedenen Auflagen der Anleitung, die aus einem kleinen Büchlein allmählich zu einem Buch von mehr als 800 Seiten erweitert worden war, erschienen Übersetzungen in alle Kultursprachen, auch in das Chinesische. Änderungen und Zusätze bei neuen Auflagen erfolgten stets nur auf Grund sorgfältiger Nachprüfung im Laboratorium. Gar manche Beobachtung und viele Laboratoriumserfahrungen wurden dabei bekanntgegeben, ohne daß sie vorher in Form von Abhandlungen in einer Zeitschrift veröffentlicht worden waren. Große Sorgfalt, Zuverlässigkeit und Gründlichkeit bei der Bearbeitung der Ver-

[1] Unter Laboratorium ist im folgenden stets das Laboratorium Fresenius zu verstehen.

[2] Die Literatur findet sich am Schluß der Arbeit, S. 370.

öffentlichungen des Laboratoriums waren von jeher oberster Grundsatz. Die „Einführung in die qualitative chemische Analyse" [4] setzt die Tradition fort. Sie bringt die Analysengänge, im Gegensatz zu der früheren Darstellung, in Tabellenform.

Die „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse" entsprach einem lebhaften Bedürfnis. Infolgedessen erschien die 2. Auflage schon zehn Monate nach der ersten [5]. Im Laufe der Zeit wurden sechs Auflagen bearbeitet, die letzte erschien in Lieferungen [6]. Zu einer Neubearbeitung dieses so viel begehrten Buches, dessen letzte Auflage immer wieder neu gedruckt werden mußte [7], ist es nicht mehr gekommen, da die der Neubearbeitung sich entgegenstellenden Schwierigkeiten infolge des gewaltigen Anwachsens der Literatur nicht zu beheben waren. Der Mangel an einem Handbuch der analytischen Chemie machte sich immer mehr fühlbar. Ludwig Fresenius faßte daher den Plan, ein Handbuch der analytischen Chemie durch das Laboratorium herauszugeben und führte die notwendigen Vorarbeiten durch, insbesondere widmete er seine ganze Kraft der Arbeit an dem Kapitel Kalium, das, als Manuskript gedruckt, seinen Mitarbeitern als Anleitung und Vorbild dienen sollte. Nach seinem allzu frühen Tod setzte das Laboratorium diese Arbeit fort. In engster Zusammenarbeit mit G. Jander, Greifswald, und dem Springer-Verlag konnten die ersten zwei Bände des quantitativen Teils fertiggestellt werden, die im Jahre 1940 erschienen sind [8]. Zwei weitere Bände des quantitativen Teils [9] und zwei Bände des qualitativen Teils [10] liegen heute vor, andere sind im Druck oder werden bearbeitet; man darf also hoffen, daß dieses wichtige Werk trotz aller durch den Krieg und seine Folgen bedingten Schwierigkeiten in nicht allzu ferner Zeit seiner Vollendung entgegen geht.

Von den Büchern und selbständigen Druckschriften sind vor allem noch zu nennen die Anleitung zur Harnanalyse [11], die Chemie des Weines [12], die Anleitung zur chemischen Analyse des Weines [13], die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe [14], die Schrift „Der Essig" [15], die Methoden der Bakterienforschung [16]. Außerdem erschien im Laufe der Jahre eine große Reihe von Mineralwasseranalysen, die der Begründer des Laboratoriums mit seiner chemischen Untersuchung der wichtigsten Mineralquellen des Herzogtums Nassau eröffnet hatte [17]. In diesen Schriften wurden die angewendeten Methoden beschrieben oder angegeben sowie alle Wägungszahlen und die Daten der maßanalytischen Bestimmungen mitgeteilt. Die Mineralwasserbroschüren konnten daher die Grundlage bilden für die Neuberechnung der Mineralwasseranalysen für das deutsche Bäderbuch, dessen chemischer Teil im Laboratorium bearbeitet worden ist [18]. Etwa 600 Analysen wurden mit den damals gültigen Atomgewichten im Laboratorium einheitlich umgerechnet. Zum erstenmal wurden Ionentabellen neben den Salztabellen gegeben, die ihre frühere Bedeutung verloren haben. Auch in Handbuchbeiträgen wurde die Mineralwasser-

analyse [19] behandelt, ebenso die Trinkwasseranalyse [20]. An der Bearbeitung der Analyse der Metalle [21] hat das Laboratorium wesentlich mitgearbeitet.

Um das immer mehr anschwellende Material an analytischen Arbeiten zu sichten und zu ordnen und einen Mittelpunkt analytischer Bestrebungen zu schaffen, begründete CARL REMIGIUS FRESENIUS die Zeitschrift für analytische Chemie, die von ihm und seinen Nachfolgern in der Leitung des Laboratoriums seit 1862 herausgegeben worden ist [22]. Die Zeitschrift erfreute sich bald steigender Beliebtheit und Anerkennung, so daß im Laufe der Jahre mehrere Bände neu gedruckt werden mußten. Zur Zeit liegen 127 Bände vor. Der Band 128 ist im Erscheinen begriffen.

Von Anfang an wurden Originalabhandlungen und Berichte über die Fortschritte der analytischen Chemie veröffentlicht. Namentlich die zusammenfassenden Berichte wurden von den Fachgenossen geschätzt. Es ist an dieser Stelle nicht möglich, die Verfasser auch nur der wichtigsten in der Zeitschrift veröffentlichten Arbeiten oder die jeweiligen Bearbeiter der Berichte zu nennen. Es sei nur eine einzige angeführt, weil sie die enge Verbundenheit der Zeitschrift mit dem Laboratorium erkennen läßt. Als der dänische Chemiker J. KJELDAHL seine Abhandlung „Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern" der Zeitschrift für analytische Chemie zur Veröffentlichung einschickte, erkannte der Herausgeber die Bedeutung des neuartigen, umwälzenden Verfahrens sofort, ließ die Arbeit aber erst in seinem Laboratorium nachprüfen, ehe er sie in Druck gab. Die Abhandlung erschien dann gleichzeitig in dänischer und in deutscher Sprache [23].

Das Laboratorium ist seit seiner Begründung Untersuchungslaboratorium und Unterrichtsanstalt gewesen, wobei die beiden Abteilungen, unter der gemeinsamen Leitung selbständig und unabhängig arbeitend, aufeinander befruchtend gewirkt haben.

Die Untersuchungen, die zunächst in Angriff genommen wurden, erfolgten im Auftrage von Behörden und Privatpersonen, dann auf Ersuchen des Handels und der Gewerbe und der sich immer mehr und immer rascher entwickelnden Industrie. Untersuchungslaboratorien gab es damals nur wenige in Deutschland, amtliche Untersuchungsstellen kaum. Die Untersuchungen erstreckten sich auf alle denkbaren Gebiete und Objekte. Gerichtliche Fälle, bei denen der Nachweis von Giften oder der Verfälschung von Lebensmitteln zu erbringen war, Gehaltsbestimmungen in Erzen und Hüttenprodukten kamen in bunter Reihenfolge. In vielen Fällen mußte der Weg erst gesucht werden, der zum Ziele führen konnte. Das geschah dann auch mit der gewohnten Gründlichkeit und Sorgfalt, trotz allen Drängens der Auftraggeber. Das Resultat wurde erst abgegeben, wenn es wirklich gesichert war. Auch auf direkten Auftrag führte das Laboratorium die Ausarbeitung von Analysenmethoden durch. So entstanden die Methoden zur

Bestimmung des Kupfers und Schwefels in kupferhaltigen Schwefelkiesen und den daraus resultierenden Abbränden und ausgelaugten Abbränden [24], zur Bestimmung von kleinen Mengen Arsen in Geweben, Gespinsten und Tapeten [25] und viele andere mehr. Häufig kam es vor, daß Käufer und Verkäufer bei der Untersuchung ein und desselben Handelsproduktes verschiedene Werte fanden. Dann wurde das Laboratorium als Schiedsrichter angerufen. Als Beispiel führe ich einen Fall an, bei dem eine Sendung Zementkupfer von zwei verschiedenen Chemikern mit sehr abweichenden Ergebnissen analysiert worden war [26]. Die Untersuchung durch das Laboratorium ergab, daß sich das Zementkupfer als Ganzes nicht gleichförmig genug mischen ließ. Es wurde nun die Probe in grobes, mittelfeines und feines Pulver abgesiebt. Entsprechend große Mengen der drei Teile, zusammen 400 g, wurden gelöst und von der Lösung, die auf etwa 8000 g gebracht worden war, entsprechende Teile abgewogen, die etwa 20 g betrugen. Darin wurde der Kupfergehalt bestimmt. Nunmehr erhielt man genau denselben Gehalt bei beiden Analysen. Solche Fälle wie der eben genannte führten bald zu Vereinbarungen zwischen Käufer und Verkäufer, die sich auf gemeinsame Probenahme und, im Falle von Differenzen beim Analysenaustausch, auf Schiedsanalyse durch ein von beiden Parteien anerkanntes Laboratorium einigten und dieses im Kaufvertrag festlegten. Als internationales Schiedslaboratorium hat sich das Laboratorium Fresenius großes Ansehen erworben. Es führte und führt Schiedsanalysen zwischen deutschen und ausländischen Firmen in großer Zahl durch. Alle diese Beziehungen wurden durch den ersten Weltkrieg unterbrochen. Nach dem Kriege lebten die Beziehungen zum großen Teil wieder auf, bis der Beginn des zweiten Weltkrieges sie erneut unterbrach. Eine andere Form der Einigung zwischen Käufer und Verkäufer kann auf Grund kontradiktorischer Analysen erfolgen, bei denen der Chemiker der einen Partei die Analyse zusammen mit dem Chemiker der anderen Firma gemeinsam durchführt. Für das Laboratorium kommen solche kontradiktorische Analysen nur ganz selten in Frage. Meist nur dann, wenn eine Firma, mit der es lange in Verbindung steht, glaubt, dadurch die Gewähr zu erhalten, daß ihr eigenes Laboratorium die vereinbarte Methode und ihre praktische Ausführung beherrscht. Das Laboratorium beteiligte sich auch an allen Bestrebungen, die Methoden für die Schiedsanalysen festzulegen [21]. Auf den internationalen Kongressen in Berlin (1903), Rom (1906) und London (1909) war das Laboratorium durch seine damaligen Leiter vertreten, die als Vorsitzende der verschiedenen Analysenkommissionen an den Verhandlungen lebhaft teilnahmen. So wurde auch das aus dem Laboratorium hervorgegangene Verfahren zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten [27], die Methode Lunge-Hintz-Weber, international anerkannt.

Die Aufnahme neuer Methoden durch das Laboratorium erfolgte grundsätzlich nur nach sorgfältiger Nachprüfung. Auch die physikalischen und

physikalisch-chemischen Verfahren wurden aufgenommen und, wo es zweckmäßig erschien und die Wahl der Methode dem Laboratorium überlassen war, angewendet. So hat das Laboratorium mit als erstes die Untersuchung von Mineralwässern auf spektral-analytischem Wege durchgeführt [28] und den Nachweis von schwerem Wasser in Mineralwässern erbracht [29]. Den Lebensmitteluntersuchungen schenkte das Laboratorium stets besondere Aufmerksamkeit [30]. So ging von ihm die Anregung aus, eine Weinstatistik für Deutschland zu schaffen [31], es bearbeitete im Auftrag der Kommission der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie das ihm am nächsten liegende Weinbaugebiet, den Rheingau. Eineinhalb Jahrzehnte später wurde die Weinstatistik vom Kaiserlichen Gesundheitsamt übernommen [32]. Bei der Festlegung der amtlichen Weinuntersuchungsmethoden dienten die Arbeiten des Laboratoriums mit als Grundlage [33]. Das Laboratorium war auch wesentlich an der Schaffung der „Vereinbarungen" beteiligt, die etwa zwei Jahrzehnte lang die Bibel der deutschen Nahrungsmittelchemiker waren, obwohl sie ausdrücklich nur als Entwurf gedacht und bezeichnet worden waren [34]. Eine besondere hygienisch-bakteriologische Abteilung hatte das Laboratorium schon im Jahre 1884 gegründet, die, zunächst unter der Leitung von Schülern Robert Kochs, im Laufe der Zeit wertvolle Arbeit geleistet hat. Infolge der durch den Zusammenbruch Deutschlands im Jahre 1945 bedingten besonderen Verhältnisse erhielt die bakteriologische Trinkwasseruntersuchung eine ganz besondere Bedeutung und das Laboratorium wurde in verstärktem Maße mit der Überwachung öffentlicher Wassergewinnungsanlagen beauftragt.

An den gemeinsamen Arbeiten der verschiedenen Fachverbände nahm das Laboratorium lebhaften Anteil, insbesondere vertrat es die Belange der analytischen Chemiker [35]. Einer seiner Leiter war jahrzehntelang Mitglied des Vorstandes der Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reich, ein anderer leitete die Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins deutscher Chemiker und den Gebührenausschuß. Immer wieder befaßten sich die Leiter des Laboratoriums mit der Atomgewichtsfrage [36], da die Atomgewichte ja die Grundlage aller chemischen Berechnungen sind.

Als das Laboratorium begründet wurde, gab es in Deutschland nur wenige Unterrichtslaboratorien, in Preußen kein einziges. Der Zustrom an Studierenden aus dem In- und Auslande beweist wohl am besten, daß die Gründung des Laboratoriums einem lebhaften Bedürfnis entsprach. In dem Maße, als dann später die verschiedenen deutschen Staaten mit ihren reichen Mitteln Unterrichtslaboratorien an ihren Hochschulen einrichteten, mußte der Zustrom der Studierenden nachlassen. Trotzdem sind zahlreiche junge Menschen zu einer Vertiefung ihrer analytischen Ausbildung nach Wiesbaden gekommen. Nicht nur in den Hochschulferien arbeiteten viele

Studenten im Laboratorium; die hier durchgeführten praktischen Arbeiten wurden und werden beim weiteren Hochschulstudium im allgemeinen voll angerechnet. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß es im Gegensatz zu den meisten anderen Ländern in Deutschland an den Hochschulen keine speziellen Ordinariate für analytische Chemie gibt, so daß dieser Zweig der Chemie vielfach nicht die für seine Entwicklung notwendige Anerkennung und Förderung findet.

Entsprechend der allgemeinen Entwicklung wurde seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts die Heranbildung von geschulten Hilfskräften für die chemischen Laboratorien zu einer besonderen Aufgabe. Seit dem Jahre 1908 sind im Laboratorium auch junge Mädchen für diese Tätigkeit herangebildet worden. Im Jahre 1931 wurde dann der im Laboratorium bewährte Lehrplan mit nur wenigen Änderungen von dem damals zuständigen Ministerium genehmigt. Seitdem hat eine große Zahl von Chemotechnikern und Chemotechnikerinnen nach viersemestriger Ausbildung die Prüfung unter dem Vorsitz des jeweils zuständigen Sachbearbeiters der Regierung hier abgelegt. Der Ausbildungsplan sieht neben einer gründlichen Ausbildung in der qualitativen und quantitativen Analyse lebensmittelchemische Arbeiten sowie eine bakteriologische Grundausbildung vor. Die Nachfrage der Hochschulinstitute, der Industrie und der Untersuchungsanstalten nach mit Erfolg ausgebildeten Schülern und Schülerinnen ist groß. Die Leiter des Laboratoriums ließen sich den praktischen Unterricht neben den Vorlesungen stets besonders angelegen sein, um eine sorgfältige Ausbildung zu erreichen.

Jäh abgebrochen wurde die Tätigkeit des Unterrichtslaboratoriums durch den Fliegerangriff auf Wiesbaden in der Nacht vom 2. zum 3. Februar 1945. Die beiden großen Laboratoriumshäuser in der Kapellenstraße (Nr. 13 und 15) mit dem erst 1940 fertiggestellten modernen Hörsaal und zwei Nebengebäuden sowie ein erheblicher Teil der großen wertvollen Bibliothek fielen den Flammen zum Opfer.

Nach Erteilung der erforderlichen Genehmigungen nahm das Unterrichtslaboratorium mit 110 Arbeitsplätzen am 1. Juli 1946 seine Arbeit wieder auf. Da die Voranmeldungen sehr zahlreich sind, wird versucht, durch eine Aufnahmeprüfung eine Auswahl aus den Bewerbern zu treffen.

Das Untersuchungslaboratorium hat seine Arbeit unmittelbar nach dem Brand fortsetzen können und hat sie nicht zu unterbrechen brauchen.

Im Laufe seiner Wirksamkeit hat es dem Laboratorium an bewährten Mitarbeitern nie gefehlt; diese setzen auch jetzt ihre ganze Kraft ein, um dem Laboratorium seine Stellung und seinen Ruf zu bewahren und zu mehren.

In politisch bewegter Zeit ist das Laboratorium vor 100 Jahren begründet worden. Nach dem Aufgehen des Herzogtums Nassau in den preußischen Staat ist es dem Laboratorium anfangs nicht immer leicht gemacht worden,

dann aber hat es eine ruhige und stetige Aufwärtsentwicklung genommen, bis der erste Weltkrieg diese jäh unterbrach. Es gelang aber, die großen Schwierigkeiten zu überwinden, die durch die Inflation und die politischen Verhältnisse der letzten Jahrzehnte hervorgerufen wurden, und es ist zu hoffen, daß es mit Gottes Hilfe gelingt, der durch den Zusammenbruch Deutschlands im Jahre 1945 bedingten ungeheuren Schwierigkeiten Herr zu werden und mit eisernem Fleiß wieder aufzubauen, so daß das Laboratorium Fresenius auch in der vierten Generation seine Aufgabe erfüllen kann.

Literatur.

Fresenius, C. R.: Geschichte des Chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden. Zur Feier des 25jährigen Bestehens der Anstalt. C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden 1873.
Fresenius, H.: Geschichte des Chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden während der zweiten 25 Jahre seines Bestehens. C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden 1898.
Fresenius, R. u. L. Fresenius: Geschichte des Chemischen Laboratoriums Fresenius zu Wiesbaden in den Jahren 1898–1923. Herausgegeben zur Feier des 75jährigen Bestehens der Anstalt. Wiesbaden 1923.
In diesen drei Schriften findet sich eine Aufstellung der in dem betreffenden Zeitabschnitt aus dem Laboratorium hervorgegangenen Veröffentlichungen.
Fresenius, R.: Lebensbilder von Carl Remigius Fresenius, Heinrich Fresenius, Wilhelm Fresenius und Ludwig Fresenius. Nassauische Lebensbilder, Band I. Herausgegeben von Rudolf Vaupel. Kommissionsverlag von Carl Ritter & Co., Wiesbaden 1940.
Das Schrifttum der Nachrufe, Gedenkreden und biographischen Notizen für die einzelnen Persönlichkeiten findet sich am Schluß jeden Lebensbildes.

[1] Fresenius, C. R.: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. Verlag von Henry & Cohen, Bonn 1841.
[2] Fresenius, C. R.: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 2. Auflage. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1842.
[3] Fresenius, C. R.: Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 17. Auflage. In Gemeinschaft mit H. Fresenius und E. Hintz gänzlich neubearbeitet von Th. Wilh. Fresenius unter Mitwirkung von H. Weber, L. Grünhut, R. Fresenius und L. Fresenius. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1919.
[4] Fresenius, R. u. A. Gehring, unter Mitarbeit von O. Fuchs u. Marianne Vulpius: Einführung in die qualitative chemische Analyse. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1942. – 2. Auflage 1943 – 3. Auflage 1948.
[5] Fresenius, C. R.: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1846. – 1. Auflage im Januar – 2. Auflage im November.
[6] Band I: 1871–1875; Band II: 1876–1887.
[7] Band I: 6. Abdruck 1910; Band II: 5. Abdruck 1916.
[8] Fresenius, R. u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie. Dritter Teil. Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Band I a: Elemente der ersten Hauptgruppe (einschl. Ammonium). Verlag von Julius Springer, Berlin 1940. Davon

im Laboratorium bearbeitet: Fresenius, L. u. Erna Brennecke: Natrium. – Fresenius, L., R. Fresenius u. Erna Brennecke: Kalium. – Brennecke, Erna: Ammonium. – Fresenius, R. u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie. Dritter Teil. Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Band II a: Elemente der zweiten Hauptgruppe. Verlag von Julius Springer, Berlin 1940.

[9] Fresenius, R. u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie. Dritter Teil. Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Band III: Elemente der dritten Gruppe. Springer-Verlag, Berlin 1942. – Band II b: Elemente der zweiten Nebengruppe. Springer-Verlag, Berlin 1945.

[10] Fresenius, R. u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie. Zweiter Teil: Qualitative Nachweisverfahren. Band I a: Elemente der ersten Hauptgruppe (einschl. Ammonium) – Band III: Elemente der dritten Gruppe. Springer- Verlag, Berlin 1944.

[11] Neubauer, C.: Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. Verlag von Kreidel & Niedner, Wiesbaden 1854. – Neubauer, C. u. J. Vogel: Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns. 7. Auflage. C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden 1882. 9. Auflage 1890.

[12] Neubauer, C.: Die Chemie des Weines. C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden 1870. – Grünhut, L.: Die Chemie des Weines. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1897.

[13] Borgmann, E.: Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden 1884. 2. Auflage bearbeitet von Th. W. Fresenius, Wiesbaden 1898. – Fresenius, Th. W.: Anleitung zur chemischen Analyse des Weines. Dritte, unter Mitwirkung von L. Grünhut bearbeitete Auflage von Eugen Borgmanns Anleitung zur Analyse des Weines. Verlag von J. F. Bergmann, München und Wiesbaden 1922. – Borgmann, E.: Wein. Chemisch-technische Analyse von J. Post. 2. Auflage Bd. 2. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1890.

[14] Grünhut, L.: Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1896.

[15] Borgmann, E.: Der Essig, seine Fabrikation, seine Krankheiten etc. Übersetzung des Pasteur'schen Werkes „Etudes sur le vinaigre" mit Anmerkungen versehen. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1877.

[16] Hueppe, F.: Die Methoden der Bakterienforschung. C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden, 1. und 2. Auflage, 1885. – 4. Auflage 1889. – Hueppe, F.: Die Formen der Bakterien und ihre Beziehungen zu den Gattungen und Arten. C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden 1885.

[17] Fresenius, C. R.: Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwässer des Herzogtums Nassau. C. W. Kreidel's Verlag. I. Der Kochbrunnen zu Wiesbaden (1850). – II. Die Mineralquellen zu Ems (1851). – III. Die Quellen zu Schlangenbad (1852). – IV. Die Quellen zu Langenschwalbach (1854). – V. Die Schwefelquelle zu Weilbach (1856). – VI. Die Mineralquelle zu Geilnau (1857). – VII. Die neue Natronquelle zu Weilbach (1861). – VIII. Die Mineralquelle zu Niederselters (1863). – IX. Die Mineralquelle zu Fachingen (1861).

[18] Hintz, E. u. L. Grünhut: Besondere Grundsätze für die Darstellung der chemischen Analysenergebnisse. – Einteilung der Mineralwässer. – Die chemische Analyse der Mineralquellen: Deutsches Bäderbuch, bearbeitet unter Mitwirkung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes. Verlag von J. J. Weber, Leipzig 1907.

[19] Hintz, E. u. L. Grünhut: Die Mineralwässer, Moore und Mineralschlamme. Handbuch der Balneologie, medizinischen Klimatologie und Balneographie, herausgegeben von Prof. Dr. Dietrich und Dr. Kaminer. Verlag von Georg Thieme, Leipzig 1916. – Grünhut, L.: Untersuchung von Mineralwasser. Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel von J. König. 4. Auflage. Verlag von Julius Springer, Berlin 1918. – Hintz, E. u. L. Fresenius: Mineralquellen und Mineralquellensalze, Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie Bd. III (1925). – Fresenius, L.: Was ist ein Mineralwasser? Veröffentlichungen der Zentralstelle für Balneologie. Neue Folge. Heft 35. Verlagsbuchhandlung von Richard Schoetz, Berlin 1933. – Fresenius, R. unter Mitwirkung von W. Dick und W. M. Hartmann: Charakteristik, Untersuchung und Beurteilung der Mineralwässer: Handbuch der Lebensmittelchemie. Herausgegeben von E. Bames, B. Bleyer und J. Grossfeld. Band VIII, 3. Verlag von Julius Springer, Berlin 1941.

[20] Grünhut, L.: Untersuchung und Begutachtung von Wasser und Abwasser. Nahrungsmittelchemie in Vorträgen, herausgegeben von W. Kerp. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1914. – Grünhut, L.: Trink- und Tafelwasser: Das Lebensmittelgewerbe von K.v. Buchka. Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig 1918.

[21] Chemiker-Fachausschuss des Metall und Erz e. V. Analyse der Metalle. I. Schiedsverfahren. Springer-Verlag, Berlin 1942.

[22] Fresenius, C. R.: Zeitschrift für analytische Chemie. C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden, Jahrgang 1 – 20 (1862 – 1881). – Fresenius, C. R. u. H. Fresenius: Zeitschrift für analytische Chemie. C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden. Jahrgang 21–35 (1882–1896). – Fresenius, C. R., H. Fresenius, Th. W. Fresenius und E. Hintz: Zeitschrift für analytische Chemie. C.W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden, Jahrgang 36 (1897). – Fresenius, H., Th. W. Fresenius u. E. Hintz: Zeitschrift für analytische Chemie. C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden, Jahrgang 37 – Band 58 (1898 – 1919). – Fresenius, Th. W., R. Fresenius u. L. Fresenius: Zeitschrift für analytische Chemie. Verlag von J. F. Bergmann (C. W. Kreidel's Verlag), München-Wiesbaden, Band 59 – 61 (1920 – 1922), Verlag von J. F. Bergmann, München, Band 62 – 104 (1923 – 1936). – Fresenius, R. u. L. Fresenius: Zeitschrift für analytische Chemie. Verlag von J.F. Bergmann, München, Band 105 (1936). – Fresenius, R.: Zeitschrift für analytische Chemie. Verlag von J. F. Bergmann, München, Band 106 – 127 (1936 – 1944). – Kurtenacker, A.: Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. J. Bergmann, München – Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg, Band 128 (1947).

[23] Meddelelser fra Carlsberg Laboratorium Heft 5 (1883). – Diese Z. **22**, 366 (1883).

[24] Diese Z. **16**, 335 (1877).

[25] Diese Z. **27**, 179 (1888).

[26] Diese Z. **15**, 63 (1876).

[27] Diese Z. **45**, 31 (1906); Atti di VI. Congresso internazionale di chimica applicata Bd. VII 75.

[28] Fresenius, L.: Über die Bestimmung des Caesiums und Rubidiums, insbesondere in Mineralwässern. Spektralanalytische Bestimmung, gemeinsam mit W. Dick. Diese Z. **86**, 182 (1931).

[29] Fresenius, R. u. W. Dick: Die Untersuchungen von Wiesbadener Heilquellen auf den Gehalt an schwerem Wasser. Der Balneologe **4**, 10 (1937).

[30] Beythien: Einführung in die Lebensmittelchemie. S. 274. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1947.

[31] Diese Z. **27**, 729 (1888); **28**, 525 (1889); **29**, 509 (1890); **30**, 533 (1891); **31**, 129, 607 (1892); **32**, 647 (1893); **33**, 629 (1894); **34**, 649 (1895); **36**, 413 (1897); **37**, 597 (1898); **38**, 545 (1899); **39**, 737 (1900); **43**, 725 (1904).

[32] Diese **Z. 43**, 725 (1904).

[33] Fresenius, Th. W. u. L. Grünhut: Beiträge zur chemischen Untersuchung des Weines. Diese Z. **59**, 49, 209, 233, 415 (1920); **60**, 94, 168, 181, 257, 353, 406, 457 (1921).

[34] Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich. Ein Entwurf festgestellt nach den Beschlüssen der auf Anregung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes einberufenen Kommission deutscher Nahrungsmittelchemiker. Verlag Julius Springer, Berlin 1897–1902.

[35] Fresenius, Th. W.: Über die Stellung des Chemikers als Gutachter und Sachverständiger vor Gericht. Z. öffentl. Chem. **10**, 342 (1904).

[36] Fresenius, Th. W.: Der Ausbau des neuen Gebührenverzeichnisses. Z. öffentl. Chemie **27**, 241 (1921). – Fresenius, Th. W.: Über die Wertung der analytischen Arbeit und die Stellung der analytischen Chemiker. Z. öffentl. Chem. **22**, 301, 338 (1916). Z. angew. Chem. **29**, 392, 436 (1916); **30** I, 117 (1917). – Fresenius, Th. W.: Die Atomgewichtsfrage. Z. öffentl. Chemie **5**, 244 (1899). – Fresenius, Th. W.: Zur Atomgewichtseinheit für praktische analytische Rechnungen. Z. angew. Chemie **12**, 361, 570 (1899). – Fresenius, H.: Über die Einführung einheitlicher Atomgewichtstabellen. Landw. Vers.St. **54**, 68 (1901). – Fresenius, H.: Über den gegenwärtigen Stand der auf die Einführung einheitlicher Atomgewichtstabellen gerichteten Bestrebungen. Landw. Vers.St. **57**, 96 (1902). – Fresenius, H.: Anwendung der internationalen Atomgewichtszahlen. Landw. Vers.St. **71**, 175 (1909).

Eine verbesserte Apparatur für die visuelle Konduktometrie.

Die konduktometrische Titration von Hexametaphosphaten nach K. F. Jahr und von Alkaloiden und Berylliumsalzen nach K. E. Stumpf.

Von

Otto Pfundt und Gerhart Jander.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 28. Januar 1948.)

Vor längerer Zeit haben G. Jander und H. Schorstein eine Apparatur mit Wechselstromgalvanometer zur Ausführung von Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen nach der visuellen Methode beschrieben[1]. Diese Einrichtung ist zum Anschluß an Wechselstromnetze bestimmt. Das

[1] Jander, G. u. H. Schorstein: Z. angew. Chem. **45**, 701 (1932); Jander, G. u. O. Pfundt: Die konduktometrische Maßanalyse, Enke, Stuttgart 1945.

Meßinstrument hat eine 200teilige, lineare Skala und die angezeigten Werte dienen direkt zum Zeichnen der Titrationskurven. In geeigneten Fällen kann der Äquivalenzpunkt auch durch bloßes Beobachten der Ausschlagsänderungen des Zeigers während der Titration gefunden werden. Das wesentliche Problem für derartige Apparaturen ist die Konstanthaltung der Meßspannung und des Erregungsstromes für das Wechselstromgalvanometer. Zu diesem Zwecke dienten in der vorliegenden Schaltung ursprünglich Eisen-Wasserstoff-Widerstände, und zwar waren deren zwei parallel geschaltet, von denen jeder für die halbe erforderliche Stromstärke bemessen war. Das Ausregeln von Schwankungen erfolgte so mit einer geringeren Verzögerung als bei Verwendung *eines* Widerstandes für die doppelte Stromstärke.

Indes waren die auf diese Weise erreichte Regelgeschwindigkeit und Spannungskonstanz nicht mehr ausreichend, insbesondere nachdem die Anforderungen an die Apparatur für die Ausführung von Bestimmungen kleinster Substanzmengen immer höher wurden. Es mußte also zu anderen Hilfsmitteln zur Erzielung der erforderlichen Konstanz gegriffen werden, und als solche haben sich *elektromagnetische Spannungsregler* bewährt, wie sie von der Firma Siemens & Halske hergestellt wurden[1]. Solche Spannungsregler, bei 220 Volt Netzspannung z. B. die Type ES. rgl. 220/100 oder besser die sinusförmigen Strom liefernde Type ES. rgl. 220/100 sin, können den älteren Apparaturen vorgeschaltet werden. Die Leistung dieser Typen beträgt 100 VA. Über die mit den verschiedenen Hilfsmitteln erreichte Ausschlagskonstanz bei einer älteren, jedoch recht empfindlichen Schaltung mit Kontaktgleichrichter gibt die Tabelle 1 Auskunft. Da wegen der quadratischen Charakteristik der Kontaktgleichrichter die Galvanometerausschläge dem *Quadrat* der Leitfähigkeit proportional sind, sind in der Tabelle auch die *Wurzeln* aus den abgelesenen Werten eingetragen; diese Werte und ihre Konstanz sind für die Beurteilung die wesentlichsten. Es ist ersichtlich, daß bei dieser Apparatur die Regelung durch den Eisen-Wasserstoff-Widerstand alleine zwischen 210 und 200 Volt befriedigend ist, und daß nach Vorschaltung des elektromagnetischen Reglers Netzschwan-

Tabelle 1. *Konstanthaltung der Meßspannung mit verschiedenen Hilfsmitteln.*

Netzspannung Volt	Ausschlag des Meßinstruments bei Spannungsregelung durch			
	magnet. Regler + Eisen-W.-Widerst.	$\sqrt{\text{Ausschlag}}$	nur Eisen-W.-Widerst.	$\sqrt{\text{Ausschlag}}$
180	100,0	10,00	—	—
190	100,0	10,00	100,0	10,00
200	100,0	10,00	101,5	10,08
210	100,0	10,00	102,0	10,10
225	100,0	10,00	104,0	10,20

[1] Greiner, R.: Elektrotechn. Z. 57, 489 (1936).

kungen in dem ganzen angegebenen Bereich keinen Einfluß mehr auf den Ausschlag haben. An die Brückenschaltung waren für die Prüfung Widerstände von 400 und 500 Ohm angeschlossen; das Meßinstrument hatte eine 150teilige Skala.

Seit der Wiederaufnahme der Herstellung der Einrichtung mit Wechselstromgalvanometer im Jahre 1946 durch die Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen werden in die Meßschaltungen an Stelle der Eisen-Wasserstoff-Widerstände elektromagnetische Spannungsgleichhalter eingebaut, nachdem sich gezeigt hatte, daß man bei Anwendung dieser Regler auf die Eisen-Wasserstoff-Widerstände verzichten kann. Die erreichte Spannungskonstanz ist vollauf befriedigend, die Regelung geschieht auch praktisch trägheitslos. Außerdem sind die magnetischen Regler nicht Beschädigungen ausgesetzt wie die Eisen-Wasserstoff-Widerstände, die überdies nur eine begrenzte Lebensdauer haben.

Die Apparatur wurde geprüft, indem an Stelle des Leitfähigkeitsgefäßes ein Widerstand von 400 Ohm und als Vergleichswiderstand ein solcher von 500 Ohm an die Meßschaltung angeschlossen wurde. Mit einem regulierbaren Transformator wurde dann die Primärspannung verändert und der Ausschlag des Meßinstrumentes beobachtet. Die Meßspannung betrug hierbei 4 Volt. Das Galvanometer hatte eine 200teilige Skala; die Ruhelage des Zeigers befand sich beim Teilstrich 100. Der Widerstand des Meßsystems betrug 24 Ohm, die Empfindlichkeit $2 \cdot 10^{-6}$ Ampère pro Skalenteil. Der Meßdraht hatte einen Widerstand von 173 Ohm. Die Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Prüfung; die Ausschläge sind so angegeben, wie sie beim Zeichnen der Titrationskurven in cm in die graphische Darstellung einzutragen sind. Sie sind mit der Kolonne der Tabelle 1 zu vergleichen, welche die Wurzel aus den abgelesenen Ausschlagswerten angibt. Es ist ersichtlich, daß die Ausschlagsschwankungen in dem wichtigsten Bereich, zwischen 190 und 220 Volt Netzspannung, nur 0,1 mm betragen, also eben erkennbar sind, und daß selbst bei Primärspannungsänderungen von 150 auf 230 Volt die Ausschlagsänderungen nur 0,2 Skalenteile betragen. Zur Beurteilung der Empfindlichkeit der Apparatur sei angegeben, daß eine Änderung des angeschlossenen Widerstandes von 400 Ohm auf 400,4 Ohm unter den oben angegebenen Verhältnissen eine Ausschlagsänderung von 1,4 Skalenteilen verursachte.

Tabelle 2. *Der Einfluß von Primärspannungsänderungen bei Regelung durch magnetische Spannungsregler.*

Primärspannung Volt	Ausschlag Skalenteile
150	15,20
160	15,20
170	15,20
180	15,20
190	15,22
200	15,22
210	15,21
220	15,21
230	15,20

Auch in anderer Beziehung wurde die Meßschaltung weiterentwickelt. Die Regelung der Empfindlichkeit geschieht nur noch durch Ändern der Meßspannung. Hierdurch wird erreicht, daß die Strombelastung des Leitfähigkeitsgefäßes nicht höher ist als die Messungen erfordern. Als Meßspannungspotentiometer dient ein eingebauter Drehwiderstand. Als Meßdrähte werden Raupendrähte verwandt, nachdem sich diese während einer längeren Erprobung als geeignet erwiesen hatten. Sie haben den Vorteil, daß man sie auch mit verhältnismäßig hohen Widerständen herstellen kann, während dies bei den früher verwandten kleinen Walzenbrücken nicht möglich war. Mit Hilfe von drei Klemmen können Meßdrähte mit verschieden großem Widerstand aufgesetzt werden, so daß hierdurch die Schaltung an die verschiedenen Widerstandsverhältnisse angepaßt werden kann. Für genauere Messungen nach der visuellen Minimum-Methode können nach wie vor Walzenbrücken oder Gefälldrähte und beliebige Vergleichswiderstände angeschlossen werden. Als Meßinstrumente kann man auch Gleichstromgalvanometer benutzen, wenn man diese unter Zwischenschaltung eines Zweiweggleichrichters (Kontaktgleichrichter) an die Galvanometerklemmen der Meßschaltung anschließt. Parallel zu dem eingebauten Meßspannungstaster sind zwei Klemmen angebracht, an die mittels einer Leitungsschnur ein Taster außerhalb der Apparatur angeschlossen werden kann. Dadurch ist es möglich, die Meßschaltung abseits des zum Arbeiten benötigten Platzes aufzustellen oder sie an der Wand hinter dem Experimentiertisch aufzuhängen und den Meßstrom vom Arbeitsplatz aus ein- und auszuschalten.

Die konduktometrische Titration des Grahamschen Salzes (Natriumhexametaphosphat), auch in Gegenwart von Orthophosphat, nach K. F. Jahr[1].

Bei der konduktometrischen Titration von Natriumhexametaphosphatlösungen mit Barium- oder Calciumacetatlösung werden Leitfähigkeitsdiagramme mit zwei Knickpunkten erhalten. Einem ansteigenden Teil der Titrationskurve folgt ein zur Abszisse annähernd parallel verlaufender Abschnitt, an den sich ein wieder stärker ansteigender Teil anschließt. Beim ersten Knick liegt der lösliche Komplex $Na_2[Ba(PO_3)_4]_x$ vor; beim zweiten ist *ein* Äquivalent Erdalkalisalz auf ein Äquivalent Metaphosphat verbraucht. Die Titrationsergebnisse legen zusammen mit anderen Beobachtungen die Annahme nahe, daß bei den Hexametaphosphaten Verbindungen aus tetrameren Bausteinen vorliegen, die z. B. als $Na_2[Na_2(PO_3)_4]$ formuliert werden können. Titriert man nach Erreichen des zweiten Schnittpunktes weiter, so fällt ein Niederschlag aus, der wohl als $Ba[Ba(PO_3)_4]_x$ anzusprechen ist. Entsprechendes gilt für das Ca-Salz.

[1] Nach einem von Herrn Jahr freundlicherweise zur Verfügung gestellten Selbstreferat. Eine ausführliche Veröffentlichnug ist bisher noch nicht erfolgt. – Vgl. auch Karbe, K. u. G. Jander: Koll.-Beih. **54**, 93 (1942).

Zur praktischen Ausführung der direkten Titration eignet sich Bariumacetat besser als Calciumacetat. Bei dem letzten wird zwar die Leitfähigkeit nach dem Reagenszusatz schneller konstant, jedoch sind die Schnittwinkel der Geraden in der Titrationskurve ungünstiger. Zweckmäßiger ist es, die umgekehrte Titration auszuführen, d. h. die Bariumacetatlösung in das Leitfähigkeitsgefäß einzumessen und mit der Hexametaphosphatlösung zu titrieren. Hierbei fällt bis zum ersten Knick unter Abnahme der Leitfähigkeit Bariumhexametaphosphat aus. Der Niederschlag löst sich im zweiten Abschnitt der Titration infolge Bildung des löslichen Komplexes (s. o.) unter Zunahme der Leitfähigkeit wieder auf. Der Überschuß an Metaphosphat endlich bewirkt ein langsames Zunehmen der Leitfähigkeit. Im ersten Titrationsabschnitt ist die Leitfähigkeit jeweils etwa eine Minute nach dem Reagenszusatz konstant. Der zweite Abschnitt braucht nicht bis zum Ende aufgenommen zu werden. Verwendet man bei der umgekehrten Titration Calciumacetat, so erhält man Kurven mit hinreichend scharfen Knickpunkten und hat den Vorteil, daß die Leitfähigkeit praktisch sofort nach dem Reagenszusatz konstant ist. Die Verwendung von Calciumacetat ist in allen denjenigen Fällen möglich, in denen der Gehalt der Lösung an Orthophosphat-Ion nicht mehr als ein Viertel des Gesamtgehaltes an Phosphorsäure beträgt. Ist Orthophosphat zugegen, so muß in schwach essigsaurer Lösung titriert werden. In dieser sind die Erdalkaliphosphate löslich, die Erdalkalimetaphosphate dagegen nicht. Die Genauigkeit ist in beiden Fällen gleich.

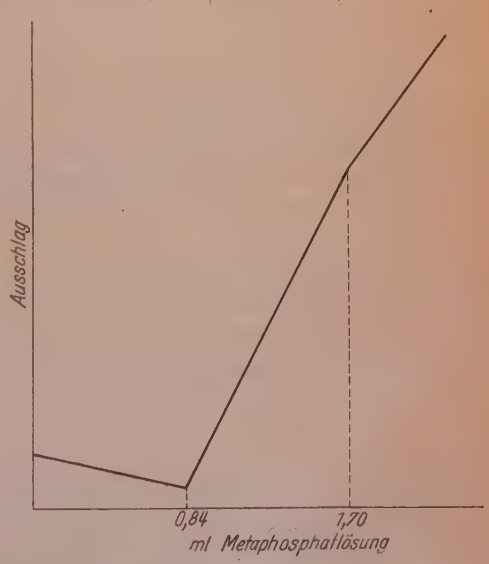


Abb. 56. Bestimmung von Grahamschem Salz mittels Calciumacetats. (Umgekehrte Titration.)

Für die praktische Ausführung der Titration gibt Jahr die folgende Vorschrift: 10 ml 0,05 n Calciumacetatlösung werden mit 1–2 ml 0,5 n Essigsäure angesäuert und nach Auffüllen auf 50 ml im Leitfähigkeitsgefäß mit der zu bestimmenden Hexametaphosphatlösung titriert. Während des Titrierens wird dauernd durch einen mechanisch angetriebenen Rührer gerührt. Die Ablesung des Galvanometerausschlages geschieht gleich nach dem Reagenszusatz. Es braucht nur der erste Schnittpunkt der Titrationskurve festgelegt zu werden. Die Dauer einer Titration beträgt 10–15 Minuten.

In der Abb. 56 ist eine auf die beschriebene Weise erhaltene Titrationskurve gezeigt.

Die konduktometrische Titration kleiner Alkaloidmengen nach K. E. Stumpf[1].

Die konduktometrische Titration von Alkaloiden ist schon von einer Reihe von Autoren untersucht worden. K. E. Stumpf hat hierfür neben der Titration überschüssige Salzsäure enthaltender Lösungen mit Natronlauge eine neue Methode angegeben, bei der *Pikrolonsäure* als Reagens dient. Dieses Reagens ist geeignet, Mengen bis z. T. unter 1 mg Alkaloid zu bestimmen. Für diese Titration müssen die Lösungen säurefrei sein. Es hat sich gezeigt, daß auch die schwerer löslichen Alkaloide in heißem Wasser bzw. heißem verdünnten Alkohol genügend leicht löslich sind, so daß zur Herstellung der Extrakte bzw. Lösungen die Verwendung von Salzsäure nicht erforderlich ist. Bei genügender Konzentration können die erhaltenen Lösungen auch mit *Salzsäure* konduktometrisch titriert werden. Bei geringeren Mengen tritt jedoch in der Titrationskurve infolge Hydrolyse ein größeres gebogenes Übergangsstück auf, so daß man flache und daher ungenaue Knickpunkte erhält. Mit *Pikrolonsäure* sind nach den Versuchen von Stumpf jedoch auch stark verdünnte Alkaloidlösungen noch gut zu titrieren. Diese Säure bildet, ähnlich wie Pikrinsäure, Salicylsäure und Phosphorwolframsäure, schwerlösliche Salze mit den Alkaloiden, die in den verdünnten Lösungen nicht so stark hydrolytisch gespalten sind wie die Hydrochloride. Die Tabelle 3 gibt einige der von Stumpf erhaltenen Ergebnisse bei der Bestimmung einer Reihe von Alkaloiden wieder. Der angegebene Reagensverbrauch ist jeweils um einen im Blindversuch gefundenen Wert von 0,04 ml 0,01 n Pikrolonsäure korrigiert. – Abb. 57 zeigt eine Titrationskurve.

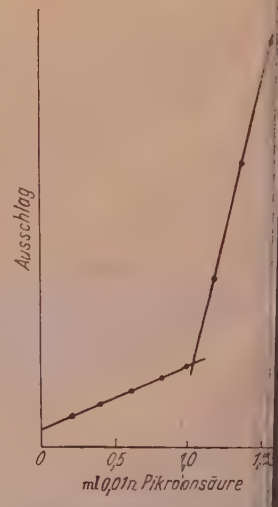


Abb. 57. Titration von 2,75 m Physostygmin mit 0,01 n Pi krolonsäure

Das Volumen der titrierten Lösung betrug jedesmal 100 ml. – Kohlensäure darf nicht zugegen sein, und es muß auch dafür gesorgt werden, daß die Lösung während der Titration keine Kohlensäure aufnehmen kann. Besonders die stärker alkalischen Alkaloide, vor allem Nicotin und Strychnin, geben sonst einen zu niedrigen Reagensverbrauch, wahrscheinlich infolge teilweiser Neutralisation durch die Kohlensäure. Enthält die zu titrierende Lösung jedoch Kohlensäure, so gibt man besser einen Überschuß von Pikro-

[1] Vgl. Jander-Pfundt: Die konduktometrische Maßanalyse. Enke: Stuttgart 1945.

Tabelle 3. *Titration von Alkaloiden.*

Alkaloid	Einwaage mg	Reagensverbrauch ber. ml	Reagensverbrauch gef. ml	Abweichung %
Brucin	1,74	0,441	0,45	+ 2,0
	4,35	1,103	1,11	+ 0,6
	21,75	5,515	5,50	— 0,3
Strychnin	1,67	0,500	0,50	0,0
	6,68	2,000	1,98	— 1,0
	13,36	4,000	4,12	+ 3,0
Nicotin	0,84	0,520	0,51	— 2,0
	3,37	2,080	2,08	0,0
	8,43	5,200	5,21	+ 0,2
Atropin	1,45	0,500	0,53	+ 6,0
	5,78	2,000	2,02	+ 1,0
	14,46	5,000	5,06	+ 1,2
Pilocarpin	1,09	0,521	0,52	— 0,2
	6,54	3,126	3,13	+ 0,1
	10,90	5,210	5,21	0,0
Aconitin	3,22	0,500	0,50	0,0
	12,87	2,000	1,96	— 2,0
	32,17	5,000	5,05	+ 1,0
Physostygmin	1,38	0,500	0,50	0,0
	8,26	3,000	3,03	+ 1,0
	13,76	5,000	5,00	0,0
Scopolamin[1]	1,52	0,500	0.48	— 4,0
	6,06	2,000	1,93	— 3,5
	15,16	5,000	4,79	— 4,2

lonsäure zu, vertreibt die Kohlensäure, indem man Stickstoff durch die Lösung hindurchleitet, und titriert den Reagensüberschuß mit Lauge konduktometrisch zurück.

Colchicin und andere glucosidische Alkaloide lassen sich nach der angegebenen Methode nicht bestimmen.

Die konduktometrische Titration des Berylliums nach K. E. Stumpf[2].

Beryllium läßt sich, wenn es als Chlorid oder Nitrat in Salzsäure enthaltender Lösung vorliegt – weniger gut in schwefelsaurer Lösung –, mit kohlensäurefreier Natronlauge konduktometrisch titrieren. Andere durch Lauge fällbare Stoffe dürfen hierbei nicht zugegen sein. Die Berylliummenge soll 1–15 mg BeO in 100 ml Lösung entsprechen. Bei einer höheren Konzentra-

[1] Das Präparat war wahrscheinlich nicht ganz rein.

[2] Stumpf, K. E., in R. Fresenius u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Bd. IIa, S. 19 und 44.

tion findet man infolge der Bildung basischer Salze zu niedrige Werte. Während man in dem angegebenen Konzentrationsbereich mit einer Genauigkeit von ±2 bis 3% rechnen kann, beträgt der Fehler bei einer 65 mg BeO in 100 ml Lösung entsprechenden Berylliumsalzmenge etwa — 5%. Die Anwesenheit von Kohlensäure stört. Hierauf ist besonders bei der Bestimmung kleinerer Mengen zu achten.

Die Leitfähigkeit der überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung sinkt im ersten Titrationsabschnitt, d. h. während der Neutralisation der Säure, ab. Während des anschließenden Fällungsvorganges bleibt sie annähernd konstant, um dann durch den Reagensüberschuß wieder anzusteigen. Zwischen den einzelnen Kurvenabschnitten treten gebogene Übergangsstücke auf. Durch Verlängern der geradlinigen Teile des erhaltenen Leitfähigkeitsdiagramms bis zu ihrem Schnittpunkt erhält man eine Titrationskurve mit zwei Knickpunkten, deren Projektion auf die Reagensachse den Reagensverbrauch für die Fällung ergibt. Eine solche Kurve ist in der Abb. 58 wiedergegeben. – In schwefelsaurer Lösung sind die gebogenen Übergangsstücke größer, doch erhält man in dem oben angegebenen Konzentrationsbereich noch brauchbare Werte.

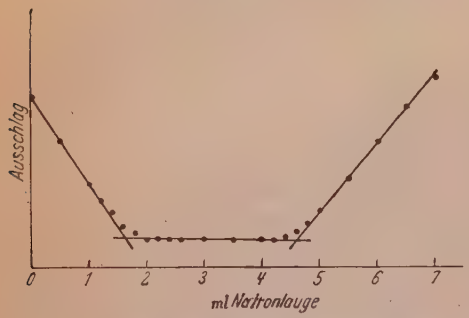


Abb. 58. Titration des Berylliums mit Natronlauge (in Salzsäure enthaltender Lösung).

Für die Ausführung der Bestimmung gibt Stumpf die folgende Vorschrift: Aus der zu untersuchenden Lösung wird das Beryllium in Gegenwart von Ammoniumchlorid durch einen möglichst geringen Überschuß an Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, mit Salzäure vom Filter gelöst und die Lösung konduktometrisch in der beschriebenen Weise mit carbonatfreier 0,1–0,5 n Natronlauge konduktometrisch titriert.

Zusammenfassung.

Es wird eine Einrichtung zur Ausführung von Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen nach der visuellen Methode beschrieben, in der die Spannung durch elektromagnetische Regler konstant gehalten wird. Die Apparatur ist für den Anschluß an Wechselstromnetze bestimmt. Die erreichte Spannungskonstanz ist aus den beigegebenen Tabellen ersichtlich.

Lösungen von Grahams*chem Salz* (Natriumhexametaphosphat) können nach Untersuchungen von K. F. Jahr mit Calcium- bzw. Bariumacetatlösungen konduktometrisch titriert werden. In schwach essigsaurer Lösung ist die Bestimmung auch bei Gegenwart von Orthophosphaten möglich.

Die günstigste Kurvenform erhält man, wenn man das Reagens in das Leitfähigkeitsgefäß einmißt und mit der zu bestimmenden Lösung titriert.

Zur konduktometrischen Titration von nicht glucosidischen *Alkaloiden* hat K. E. Stumpf eine Methode ausgearbeitet, bei der Pikrolonsäure als Reagens dient. Nach diesem Verfahren können Mengen bis herab zu etwa 1 mg titriert werden.

Beryllium läßt sich nach Untersuchungen des gleichen Autors in Salzsäure enthaltenden Lösungen, weniger gut in Gegenwart von Schwefelsäure, mit carbonatfreier Lauge konduktometrisch titrieren, wenn die Konzentration nicht größer ist als 15 mg BeO auf 100 ml Lösung entspricht.

Über Arbeit und Leistung elektroanalytischer Methoden.

Von

A. Schleicher, Aachen.

Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 5. Februar 1948.)

Einleitung. Die Begriffe von Arbeit und Leistung sowie der Begriff des Widerstandes analytischer Methoden sind früher bereits entwickelt worden, wobei die Ableitung an den Methoden der inneren Elektrolyse und die praktische Anwendung an den Verfahren durch äußere Stromzufuhr erfolgte[1,2]. Im folgenden werden die neuen Begriffe auf die ersteren angewandt und neue Widerstandsmomente aufgezeigt.

Der Arbeitsbegriff wird demjenigen der maximalen Arbeit thermodynamischer Betrachtungen entnommen, setzt somit die Gültigkeit des 2. Hauptsatzes für den betrachteten Vorgang voraus. Er beschränkt sich als die „analytisch genutzte Arbeit" A_g auf die stoffliche Seite derselben, und hierbei nur auf den analytisch interessierenden Teil. Formelmäßig ist:

$$A_g = g \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c_A}{c_E},$$

worin g die erfaßte Menge, c_A die Anfangs- und c_E die Endkonzentration bezeichnen.

---

[1] Schleicher, A.: Z. Elektrochem. 48, 173 (1942).

[2] Schleicher, A.: Elektroanalytische Schnellmethoden, 3. Aufl. F. Enke, Stuttgart 1947.

Beobachtet man die Änderung des Potentials während der Fällung, so kann man das Potentialgefälle PA an die Stelle des 2. und 3. Faktors setzen, so daß:

$$A_g = g \cdot PA.$$

Zur Berechnung in Volt-Coulomb gibt man g in Milligramm an und dividiert durch das elektrochemische Äquivalent des gefällten Metalls.

Die „analytisch genutzte Leistung" L_g folgt aus der Arbeit und der Zeit t in Sekunden zu:

$$L_g = \frac{g}{t} \cdot PA.$$

Ihren energetischen Wert in Volt-Ampere bzw. Watt erhält man wiederum durch Division durch das elektrochemische Äquivalent.

g/t bezeichnet sowohl die Stromdichte als auch die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die beiden Faktoren der Leistung sind zugleich die wesentlichen Größen des „Leistungsgesetzes", aus welchem als dritter derjenige des „inneren Widerstandes" W_i hervorgeht.

$$\frac{g}{t} \cdot W_i = PA \text{ und } W_i = \frac{PA \cdot t}{g}.$$

Zur Berechnung in Ohm ist mit dem Wert des elektrochemischen Äquivalents zu multiplizieren. Auch hier ist t in Sekunden und die Auswaage in Milligramm einzusetzen.

Dieser innere Widerstand ist wie bei jedem galvanischen Element eine zusammengesetzte Größe aus rein physikalischen Momenten, nämlich der Leitfähigkeit des Elektrolyten, dem Ohmschen Widerstand der Anordnung und der Diffusionsgeschwindigkeit (Konzentrationspolarisation) und Größen ausgesprochen chemischer Art (chemische Polarisation).

An sieben verschiedenen Verfahren der Kupferfällung wurde in früheren Versuchen[1, 2] folgende Momente als Widerstände der Verfahrenstechnik aufgezeigt: 1. Form der Elektroden, 2. Höhe der Temperatur und 3. Stärke der mechanischen Bewegung des Elektrolyten. Es ergab sich, daß durch Zuführung äußerer Energie die Leistung erhöht, aber der Widerstand vermindert wird. Im folgenden soll gezeigt werden, daß auch Änderungen in der Zusammensetzung des Elektrolyten Änderungen der Leistung und des Widerstandes herbeiführen. Daher wurde bei den folgenden Versuchen die Verfahrenstechnik konstant gehalten. Die Versuche wurden wiederum an Kupfersalzlösungen von bekannter Konzentration durchgeführt.

Versuchsteil. Bekannt ist, daß Kupfer sowohl aus rein schwefelsaurer als auch aus rein salpetersaurer Lösung quantitativ fällbar ist, daß aber ein Gemisch beider Säuren einen Niederschlag von besserem Aussehen und besserer Haftfestigkeit erzeugt. Aus schwefelsaurer Lösung erfolgt die Fällung langsamer als aus salzsaurer und salpetersaurer Lösung. Bei

letzterer bildet sich leicht salpetrige Säure, welche sowohl auf das Kupfer als auch auf die Platinanode lösend einwirkt, so daß sowohl Unter- wie auch Übergewichte beobachtet werden. Wir wissen ferner, daß im Falle der Fällung aus salpetersaurer Lösung eine kathodische Depolarisation von Wasserstoff eintritt und daß die lösende Wirkung der salpetrigen Säure durch den Zusatz von Harnstoff, Hydroxylamin und Hydrazin verhindert wird. Andererseits können diese Stoffe insofern stören, als sie unmittelbar reduzierend auf die Kupfer(II)-Ionen einwirken.

Zur Verwendung kam das Gerät, wie es der Verfasser zusammen mit T. Todoroff[1] entwickelt hat. Für jeden Versuch wurden 100 ml einer Kupfersulfatlösung mit etwa 0,2 g Kupfer verwendet; es wurde jeweils 1 ml verdünnte oder 1 ml konzentrierte Schwefelsäure oder 1 ml derselben und 1 ml verdünnte Salpetersäure oder schließlich je 1 ml der beiden starken Säuren zugesetzt. Die Versuchstemperatur war die des Raumes. Als Anodenmaterial diente in einer ersten Versuchsreihe ein 99,99%iges Zink und in einer zweiten ein 99,91%iges Magnesium. Der Anolyt bestand im ersten Falle aus einer gesättigten Zinksulfatlösung und im zweiten aus einer solchen von Magnesiumsulfat mit einem Zusatz von Ammoniumsulfat.

Über das Verhalten der beiden Metalle als Anoden ist folgendes zu sagen. Auf der Zinkelektrode bildet sich ein schwarzer Überzug, der sich

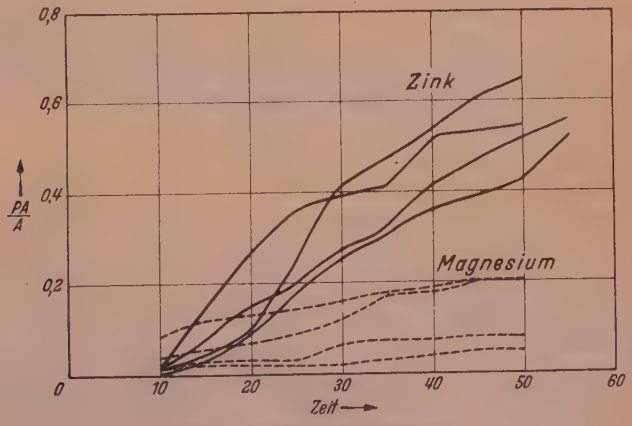


Abb. 59. Widerstands-Zeitkurven.

mit verdünnter Schwefelsäure leicht ablösen läßt und sich in der Mehrzahl der Versuche als Zink und nicht als Kupfer erwies. Die Oberfläche blieb auf diese Weise nahezu unverändert und die Anfangsstromstärke nahezu konstant. Demgegenüber nimmt der Anolyt beim Magnesium eine weiße

[1] Z. Elektrochem. **50**, 4 (1944); s. auch diese Z. **126**, 412 (1944).

Trübung an, welche aus basischem Sulfat und Hydroxyd bestand, die beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure verschwand. Die Anode selbst ist nach jedem Versuch von einer weißen Masse überzogen und zeigt starke Anfressungen. Die erstere läßt sich mit verdünnter Säure ablösen. Gleichwohl ist der ursprüngliche Zustand nicht mehr zu erreichen, was sich an den von Versuch zu Versuch fallenden Anfangswerten der Stromstärke und steigenden des Widerstandes erkennen läßt.

Abbildung 59 zeigt Widerstands-Zeit-Kurven bei Anwendung von Zink und von Magnesium auf Lösungen gleichen Säuregehaltes. Während die Anfangswerte bei Zink die gleichen bleiben, ändern sich diese bei Magnesium von Versuch zu Versuch steigend. Offenbar bildet sich eine Sperrschicht auf der Magnesiumelektrode, welche ihre wirksame Oberfläche verkleinert. Bei Zusatz von festem Ammoniumsulfat gehen Trübung und Schicht in ihrer Stärke wesentlich zurück.

1. Versuchsreihe.

Die von 5 zu 5 Minuten abgelesenen Werte der Stromstärke A, der Spannung V, des Potentials Pot., des Potentialgefälles PA und des Widerstandes PA/A zeigt die Tabelle 1.

Tabelle 1.

Zeit	A	V	Pot.	PA	PA/A	Bemerkungen
5	0,18	0,80	0,346	—	—	1 ml verdünnte Schwefelsäure
10	0,15	0,94	0,336	0,010	0,07	
15	0,15	0,92	0,336	0,010	0,07	
20	0,15	0,92	0,326	0,020	0,14	
25	0,16	0,94	0,316	0,030	0,19	
30	0,16	0,96	0,316	0,030	0,19	
35	0,16	0,94	0,316	0,030	0,19	
40	0,15	0,94	0,276	0,070	0,47	
45	0,15	0,94	0,256	0,090	0,60	
50	0,14	0,92	0,126	0,220	1,58	
55	0,13	0,90	0,066	0,280	2,13	
60	0,11	0,90	—0,054	0,400	3,70	
65	0,07	0,88	—0,124	0,370	6,70	
70	0,05	0,82	—0,184	0,530	10,60	
75	0,03	0,80	—0,244	0,590	19,80	kupferfrei; abgeschiedene Kupfermenge: 0,1873 g

Abbildung 60 zeigt die Änderung des Potentials und Abbildung 61 die Änderung des Widerstandes an den mit V bezeichneten Kurven.

Die Stromstärke fällt von relativ niedrigen Werten auf den von 0,03 A in dem Augenblick, in dem durch Tüpfelung eines Tropfens der Lösung mit einem solchen des Nachweisreagenses (Natriumdiäthyl-dithiocarbamat) auf Tüpfelpapier der Elektrolyt als kupferfrei angesehen werden konnte.

Bei einem hohen Potentialabfall ist die Abscheidung nach 75 Minuten beendet. Der Widerstand ändert sich anfänglich nur wenig, steigt dann aber zu hohen Werten an. Im Elektrolyt selbst und an der Kathode waren keine besonderen Beobachtungen zu machen.

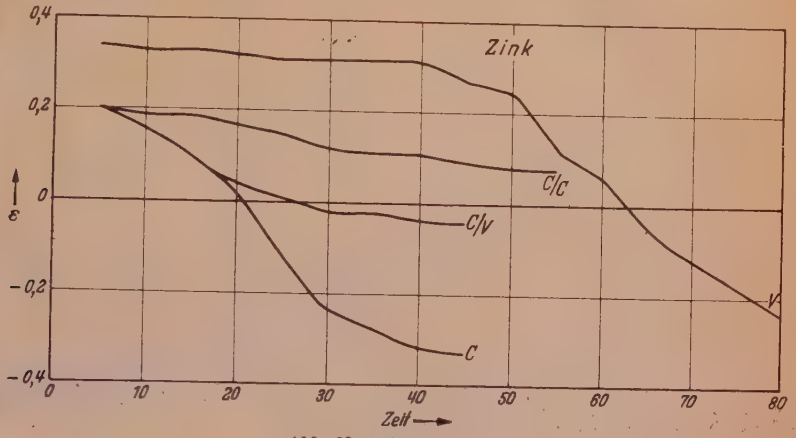


Abb. 60. Potentialkurven.

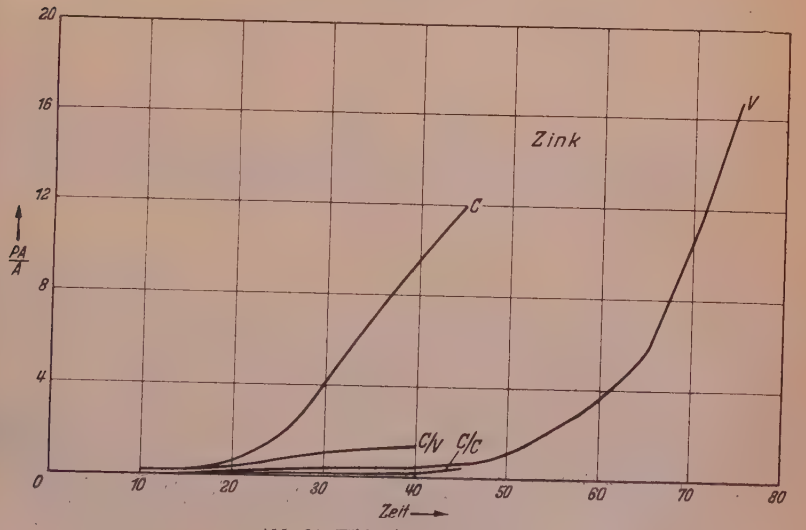


Abb. 61. Widerstands-Zeitkurven.

Bei einem weiteren Versuch erhielt die ursprüngliche Lösung einen Zusatz von 1 ml konzentrierte Schwefelsäure (s. Tab. 2).

Die Elektrolyse beginnt mit höherer Stromstärke und ist nach kleinerem Potentialgefälle in 45 Minuten beendet. Den Verlauf der Potential- und der Widerstandswerte zeigen die mit c bezeichneten Kurven der Abbildungen 60 und 61.

Tabelle 2.

Zeit	A	V	Pot.	PA	PA/A	Bemerkungen
5	0,40	0,90	0,206	—	—	1 ml konz. Schwefelsäure
10	0,38	0,93	0,136	0,070	0,18	
15	0,35	0,90	0,106	0,100	0,29	
20	0,32	0,90	0,026	0,180	0,55	
25	0,19	0,90	—0,134	0,340	1,80	Wasserstoffentwicklung an der
30	0,11	0,87	—0,244	0,450	3,20	Kathode
35	0,07	0,84	—0,284	0,490	7,00	
40	0,05	0,84	—0,324	0,530	10,50	
45	0,04	0,90	—0,324	0,530	13,20	kupferfrei; abgeschiedene Kupfermenge: 0,1868 g

In Fortsetzung der Versuche erhält die Lösung 1 ml konzentrierte Schwefelsäure und 1 ml verdünnte Salpetersäure (s. Tab. 3).

Tabelle 3.

Zeit	A	V	Pot.	PA	PA/A	Bemerkungen
5	0,45	0,92	0,206	—	—	1 ml konz. Schwefelsäure, 1 ml
10	0,40	0,90	0,166	0,040	0,21	verdünnte Salpetersäure
15	0,35	0,90	0,106	0,100	0,30	
20	0,30	0,88	0,046	0,160	0,50	
25	0,25	0,84	0,016	0,190	0,76	
30	0,23	0,88	—0,024	0,230	1,00	
35	0,20	0,86	—0,024	0,230	1,15	
40	0,19	0,86	—0,044	0,250	1,30	kupferfrei; abgeschiedene Kupfermenge: 0,1870 g

Mit wiederum höherer Stromstärke beginnend, ist das Potentialgefälle kleiner und die Dauer kürzer. Dagegen ist die Endstromstärke größer als bei den vorherigen Versuchen. Die Kurven c/v Abbildung 60 und 61 zeigen die Änderung des Potentials und des Widerstandes.

Endlich wurde den Lösungen der Versuchsreihe je 1 ml konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure zugesetzt. Wie die Werte der Tabelle 4 zeigen, sind wiederum diejenigen der Anfangsstromstärke höher, die des Potentialabfalls kleiner und diejenigen der Endstromstärke ebenfalls höher. Die Dauer bis zur Beendigung der Fällung ist zwar die gleiche wie vorher, doch darf man nicht übersehen, daß die Probenahme zur Feststellung des Endes der Fällung von 5 zu 5 Minuten erfolgte und somit diese Werte um diese Zeitspanne unsicher sind. Gleichartige Versuche derselben Art zeigten auch kürzere Abscheidungsdauer, kaum aber längere. Spannungsschwankungen im Netz des den Rührer betreibenden Motors machen sich hier wie auch sonst im Verlauf der Änderungen bemerkbar.

Tabelle 4.

Zeit	A	V	Pot.	PA	PA/A	Bemerkungen
5	0,55	0,88	0,206	—	—	1 ml konz. Schwefelsäure, 1 ml
10	0,45	0,86	0,196	0,010	0,02	konz. Salpetersäure
15	0,33	0,76	0,196	0,010	0,03	
20	0,30	0,76	0,176	0,030	0,10	
25	0,27	0,76	0,156	0,050	0,19	
30	0,29	0,80	0,126	0,080	0,27	
35	0,29	0,80	0,116	0,090	0,31	
40	0,29	0,80	0,116	0,090	0,31	
45	0,28	0,80	0,096	0,110	0,39	kupferfrei; abgeschiedene Kupfermenge: 0,1867 g

Die zugehörigen Kurven in den Abbildungen 60 und 61 sind mit c/c gezeichnet.

2. Versuchsreihe.

Bei ihr tritt an die Stelle der Zinkanode eine solche aus Magnesium. Die Tabellen 5 bis 8 zeigen die zugehörigen Werte in gleicher Reihenfolge an zugesetzter Säure. Die Abbildungen 62 und 63 zeigen die Änderung des Potentials und des Widerstandes.

Tabelle 5.

Zeit	A	V	Pot.	PA	PA/A	Bemerkungen
5	0,29	1,68	0,326	—	—	1 ml verdünnte Schwefelsäure
10	0,29	1,66	0,276	0,050	0,18	
15	0,28	1,64	0,266	0,060	0,21	
20	0,27	1,66	0,236	0,090	0,33	
25	0,26	1,66	0,166	0,160	0,62	
30	0,22	1,66	—0,054	0,380	1,72	Wasserstoffentwicklung an der
35	0,13	1,60	—0,384	0,710	5,50	Kathode
40	0,13	1,56	—0,424	0,750	5,80	
45	0,12	1,52	—0,424	0,750	6,25	
50	0,12	1,36	—0,424	0,750	6,25	kupferfrei; abgeschiedene Kupfermenge (oxydiert): 0,1883 g

Wie die Tabellen und die Abbildungen zeigen, liegt bei der Verwendung von Magnesium die Spannung bei einem doppelt so hohen Wert wie bei Zink, und die Stromstärke ist ebenfalls größer als bei den entsprechenden Versuchen der 1. Reihe. Die Anfangswerte der Potentiale sind bis auf denjenigen der Tabelle 7 nahezu die gleichen, sie bewegen sich zwischen 0,2 und 0,4 V. Das Potentialgefälle ist bei entsprechenden Versuchen angenähert das gleiche. Der große Unterschied aber ist in allen Fällen der,

daß die zeitliche Dauer bei Magnesium wesentlich kürzer ist als beim Zink. Der Grund dazu ist offenbar im höheren Lösungsdruck des Magnesiums zu suchen. Vergleichsweise wird eben bei der Verwendung von Magnesium mit höherer Spannung und höherer Stromstärke gearbeitet, wie man dies auch durch Zuführen von Strom erreichen kann. Unterschiedlich ist fernerhin das Auftreten von Wasserstoff an der Kathode. Beim Zink tritt dieser nur aus der konzentriert schwefelsauren Lösung (Tab. 2), beim Magnesium dagegen erscheint er in allen Fällen mit Ausnahme der mit den beiden starken Säuren versetzten Lösungen (Tab. 5 bis 7). Das Auftreten des

Tabelle 6.

Zeit	A	V	Pot.	PA	PA/A	Bemerkungen
5	0,49	1,56	0,276	—	—	1 ml konz. Schwefelsäure
10	0,47	1,68	0,186	0,090	0,19	
15	0,38	1,68	—0,014	0,290	0,76	
20	0,24	1,64	—0,324	0,600	2,50	Wasserstoffentwicklung an der
25	0,23	1,60	—0,324	0,600	2,60	Kathode
30	0,21	1,60	—0,324	0,600	2,70	
35	0,19	1,52	—0,324	0,600	3,35	
40	0,19	1,32	—0,324	0,600	3,35	kupferfrei; abgeschiedene Kupfermenge: 0,1871 g

Tabelle 7.

Zeit	A	V	Pot.	PA	PA/A	Bemerkungen
5	0,78	1,70	0,066	—	—	1 ml konz. Schwefelsäure, 1 ml
10	0,68	1,68	0,006	0,060	0,09	verdünnte Salpetersäure
15	0,64	1,68	—0,024	0,090	0,14	
20	0,59	1,68	—0,054	0,120	0,20	
25	0,54	1,64	—0,084	0,150	0,27	Starke Wasserstoffentwicklung
30	0,43	1,64	—0,254	0,320	0,74	an der Kathode
35	0,33	1,60	—0,394	0,460	1,40	kupferfrei; abgeschiedene Kupfermenge: 0,1869 g

Tabelle 8.

Zeit	A	V	Pot.	PA	PA/A	Bemerkungen
5	0,63	1,64	0,216	—	—	1 ml konz. Schwefelsäure, 1 ml
10	0,61	1,64	0,156	0,060	0,10	konz. Salpetersäure
15	0,60	1,64	0,126	0,090	0,15	
20	0,59	1,60	0,126	0,090	0,16	
25	0,58	1,62	0,116	0,100	0,17	
30	0,56	1,64	0,106	0,110	0,20	kupferfrei; abgeschiedene Kupfermenge: 0,1868 g

Wasserstoffs ist hier ohne Zweifel auf die höhere Stromdichte zurückzuführen. Auch in Gegenwart von verdünnter Salpetersäure ist die Wasserstoffentwicklung auf die höhere Stromdichte zurückzuführen (vgl. Tab. 3 und 7). Im übrigen aber wird die Abscheidung des Wasserstoffs, wie schon erwähnt, durch den Zusatz von Salpetersäure verhindert.

Vergleich und Auswertung. Vergleicht man nunmehr an Hand der Widerstandskurven (Abb. 61 und 63) die Wirkung der verschiedenen Zusätze, so kann man folgendes feststellen. Da die Entwicklung von Wasserstoff gleichzeitig mit der Abscheidung von Kupfer erfolgt, so ist die Verzögerung der Kupferfällung auf die gleichzeitige Abscheidung von Wasserstoff, d. h. mit anderen Worten auf die Überspannung des Wasserstoffs an Kupfer zurückzuführen. Nach den derzeitigen Anschauungen besteht diese in der Bildung einer Cu-H-Legierung. Offenbar wird diese nun bei hoher Stromdichte zersetzt, so daß molekularer Wasserstoff entweichen kann. Ist die Stromdichte nicht hoch genug, wird also nur wenig Wasserstoff entladen, so findet bei stetig abnehmender Stromdichte keine Wasserstoffentwicklung statt, oder aber es genügt die Konzentration der anwesenden Salpetersäure, um jene zu depolarisieren. Auf diese Weise erklärt sich das Ausbleiben der Wasserstoffentwicklung in den obengenannten Fällen. Gleichzeitig geht daraus auch hervor, warum die Widerstandswerte sowohl beim Zink als auch beim Magnesium in allen den Fällen so hohe Beträge einnehmen, in welchen keine Salpetersäure zugegen ist. D. h. der Widerstand, welcher hier gemessen und berechnet worden ist, steht in engster Beziehung zu der Überspannung.

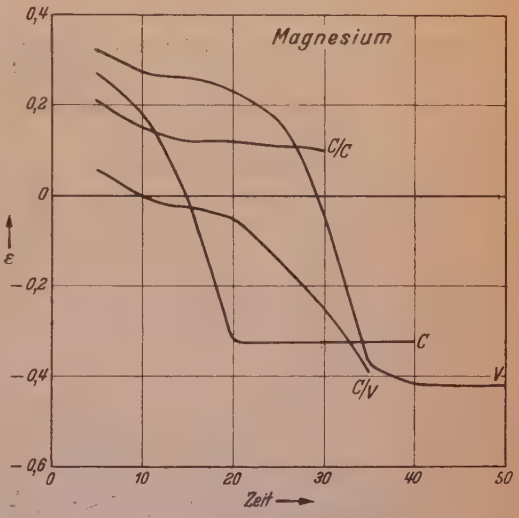


Abb. 62. Potential-Zeitkurven

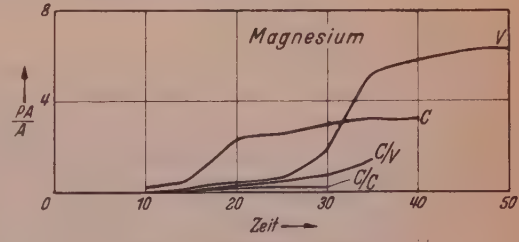


Abb. 63. Widerstands-Zeitkurven.

Beide Begriffe decken sich jedoch nicht völlig miteinander. Die Überspannung wurde bisher an fertigen Kupferelektroden gemessen, indem man an denselben Wasserstoff aus sauren Lösungen sich abscheiden ließ. Hier aber handelt es sich um eine gleichzeitige Abscheidung von Kupfer und Wasserstoff. Über die Lage des Wasserstoffpotentials in obigen Versuchen läßt sich durch Berechnung nur aussagen, daß dasselbe für die konzentriert schwefelsaure Lösung bei etwa +0,026 und für die verdünnte bei etwa —0,1 V liegt. Bemerkenswert ist auch, daß bei der Kupferfällung mit Magnesium aus der verdünnt schwefelsauren Lösung (s. Tab. 5) ein luftsauerstoffempfindliches Kupfer abgeschieden wird. Die Elektrode war oxydiert und zeigte Übergewicht. Hier wird offenbar das Gefüge der Cu-H-Legierung beim Herausnehmen aus dem Elektrolyten zerstört.

In der folgenden Tabelle 9 ist eine Reihe von Werten zusammengestellt, deren Diskussion nun zu der Auswahl desjenigen Elektrolyten führt, der mit der eingeschlagenen Verfahrenstechnik zu den arbeits- und leistungsmäßig besten Ergebnissen führt.

Tabelle 9.

Versuchs-Nr.	Dauer Min.	Auswaage mg	Arbeit V-C	Leistung V-A	Widerstand Wi in Ohm	Faktor
Zn: 1	75	187,3	335,5	0,075	4,67	0,24
2	45	186,8	300,6	0,111	2,52	0,19
3	40	187,0	141,9	0,051	1,19	0,90
4	45	186,7	62,35	0,023	0,53	1,33
Mg: 5	50	188,3	425,8	0,142	3,93	0,63
6	40	187,1	340,8	0,142	2,54	0,76
7	35	186,9	261,0	0,124	1,70	1,21
8	30	186,8	62,38	0,035	0,35	1,75

Zu diesen Berechnungen ist zu bemerken, daß die energetischen Werte nicht die gesamten Beträge umfassen, da nicht vom Zeitpunkt 0 ab abgelesen wurde. Ferner sei bemerkt, daß für die Berechnungen des 5. Versuches nicht der wirklich gefundene Auswaagewert zugrunde gelegt wurde, sondern ein Mittelwert aus den übrigen, nämlich 187,0 mg.

Die Tabelle zeigt nun vor allen Dingen, daß innerhalb der Reihe der Auswaagen genügende Übereinstimmung vorhanden ist, so daß man vielleicht mit Einschränkung von Versuch 4 und 8 jedes der genannten Verfahren als genau genug bezeichnen kann. Demgegenüber weichen jedoch die energetischen Werte untereinander stark ab. Da diese aber mit Ausnahme der Arbeitswerte den Zeitfaktor enthalten, so ist aus ihnen eine engere Auswahl zu treffen, d. h. man wird hier das energetisch beste Verfahren ermitteln können.

Im einzelnen ist zu sagen, daß die Arbeitswerte sowohl bei den Versuchen mit Zink, als auch bei denen mit Magnesium in der Reihe 1 bis 8

abfallen. Das heißt, die Verfahren mit verdünnter Schwefelsäure benötigen den größten Arbeitsaufwand und die mit den beiden konzentrierten Säuren den geringsten. In Anbetracht dessen, daß in den beiden letztgenannten Fällen die Auswaagen den niedersten Wert aufweisen, kann man vermuten, daß hier bereits Untergewichte vorliegen und sich hier die lösende Wirkung von salpetriger Säure auf Kupfer bemerkbar macht. Man kann daraus folgern, daß der Zusatz von 1 ml starker Salpetersäure bereits ein zu hoher ist.

Auch die Leistungswerte liegen in den Versuchen Nummer 1, 2, 5 und 6 höher als in 3, 4, 7 und 8. Dies zeigt, daß die Mitentwicklung von Wasserstoff Arbeit und Zeit in Anspruch nimmt, so daß wohl auch hier die Verfahren, welche beide Säuren enthalten, zu bevorzugen sind. Am deutlichsten zeigen die Widerstandswerte die Güte des Verfahrens, indem dasjenige Verfahren als das energetisch beste zu bezeichnen ist, welches den geringsten Widerstand aufweist. Danach dürfte alles in allem bei Verwendung von Zink als Anodenmetall das Verfahren Nummer 3 das beste sein, vielleicht dürfte unter Zusatz nur kleiner Mengen Salpetersäure und bei Verwendung von Magnesium dasselbe für das Verfahren der Nummern 7 und 8 gelten.

Die Einzelwerte des Widerstandes (PA/A) und insbesondere der Endwert des Versuchs dürfen mit den errechneten Wi-Werten nicht identifiziert werden. Der Endwert ist ein Durchschnittswert, während die ersteren Einzelwerte sind. Gleichwohl lassen sich aus dem Vergleich beider Werte Schlüsse auf die Gleichmäßigkeit der Fällung ziehen. Stellt man die Endwerte von PA/A der Tabellen 1 bis 8 in Beziehung zu den Wi-Werten der Tabelle 9, so ergeben sich für Wi.A/PA die Faktoren der letzten Rubrik derselben. Man sieht, daß der Faktor der Verfahren wächst, und zwar von einem unter 1 liegenden bis zu einem über 1 liegenden Wert. Ist sein Wert gleich 1 oder nahe an 1, so endigt das Verfahren mit der Gleichheit der beiden, d. h. dasselbe arbeitet mit konstanter durchschnittlicher Geschwindigkeit. Ist er kleiner als 1, so ist die Endgeschwindigkeit eine geringere als die des Durchschnitts, ist er größer, so ist auch jene größer. Somit charakterisiert der Faktor den Verlauf des Verfahrens. Die Verfahren mit verdünnter Schwefelsäure endigen mit einer geringeren Geschwindigkeit und diejenigen mit den beiden starken Säuren endigen mit einer größeren Geschwindigkeit als dem Durchschnitt entspricht.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß der innere Widerstand bei der elektroanalytischen Fällung von Kupfer aus schwefelsaurer Lösung nicht nur, wie früher gezeigt, durch die Verfahrenstechnik, sondern auch durch sekundäre Vorgänge erhöht wird. Bei letzteren kann er durch Zusätze zum Elektrolyten ganz oder teilweise behoben werden. Er besteht im wesentlichen in der gleichzeitigen Abscheidung von Wasserstoff und ist als die Überspannung desselben an

Kupfer bekannt. Seine Überwindung erfolgt durch den Zusatz von Salpetersäure als Depolarisator zum Elektrolyten. Das Auftreten der Überspannung wird in der Bildung einer Cu-H-Legierung gesehen, bei deren Übersättigung durch hohe Stromdichte die Entbindung von molekularem Wasserstoff erfolgt.

Die Eignung eines analytischen Verfahrens zeigt sich durch die Übereinstimmung der erzielten stofflichen Werte; aus den energetischen Werten, insbesondere denjenigen des inneren Widerstandes, ergeben sich alsdann diejenigen Verfahren als die besten, in welchen die Reaktions- bzw. Fällungsgeschwindigkeit eine konstante oder doch nahezu konstante ist.

Fällt man Kupfer aus schwefelsaurer Lösung mit geringer Stromdichte, so empfiehlt sich ein geringer, fällt man mit großer Stromdichte, ein hoher Zusatz an Depolarisationssubstanz.

Aachen, im Januar 1948.

Nachschrift.

Die Durchführung der obigen Versuche wurde im Winter 1944/45 durch die Aufnahme im physikalisch-chemischen Laboratorium der Elmores Metall-AG. in *Schladern/Sieg* ermöglicht. Dem Herrn Betriebsleiter H. M. Forstner, daselbst, sage ich noch nachträglich meinen besten Dank. Fräulein cand. chem. M. Schwarz danke ich für die gewissenhafte und sorgfältige Ausführung der Versuche.

Über die Flüchtigkeit von Metallen im Wasserdampfstrom.

Von

R. Strohecker und E. Sierp.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 23. Februar 1948.)

Vorläufige Mitteilung aus dem Städt. Lebensmitteluntersuchungsamt und Institut für Lebensmittelchemie Gelsenkirchen.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß destilliertes Wasser je nach Herstellung mit Dithizonlösung unter Farbveränderung reagiert bzw. nicht reagiert[1]. Liegt nämlich ein destilliertes Wasser vor, das aus kupferner Anlage destilliert wurde, dann erhält man mit Dithizon nach dem Ansäuern die typische violette Färbung des Kupfer-Dithizonats. Verfügen wird dagegen über ein destilliertes Wasser, das in einer Glasapparatur mit Glasschliffen

[1] Fischer, H.: Z. angew. Chem. **46**, 442 (1933).

gewonnen wurde, so erhält man keine Verfärbung der Dithizonlösung. Erst nach längerem, mehrstündigem Stehen treten Verfärbungen auf, die auf eine Zersetzung des Farbstoffs, nicht jedoch auf die Gegenwart von Metall zurückzuführen sind.

Somit ist die Frage gestellt, wie gelangt das Kupfer in das destillierte Wasser. Es ist bekannt, daß gewisse Metalle, in Wasser gestellt, Metallspuren abgeben. Hierauf beruhen die oligodynamischen Wirkungen in erster Linie gegenüber Bakterien und anderen Kleinlebewesen[1]. An sich ist es unwahrscheinlich, daß in der kurzen Zeit der Kondensation allein Kupfer aus der Apparatur abgegeben wird. Vielmehr ist anzunehmen, daß der Wasserdampf die Abgabe des Metalls bewirkt und somit jene Spuren von Kupfer in das Destillat gelangen.

Um diese Annahme untersuchen zu können, war eine Apparatur notwendig, in der Wasserdampf erzeugt und nach dem Auftreffen auf das zu untersuchende Metall wieder kondensiert wird. Als geeignet war daher nur eine

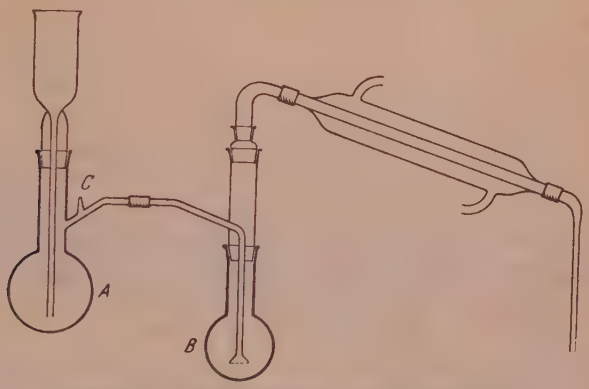


Abb. 64. Apparat nach Strohecker, Vaubel und Kirchberg.

Glasschliffapparatur anzusehen. Zunächst wurde der Apparat von R. Strohecker, R. Vaubel und H. Kirchberg[2] zur Ermittlung der Verdorbenheit von Fleisch herangezogen. Die ersten Versuche wurden mit dieser Apparatur angestellt (Abb. 64).

Im Kolben A wird der Wasserdampf entwickelt und in den Kolben B mittels einer Düse eingeleitet. C ist ein Kapillarventil, das zur Regulierung des Druckes dient. In den Kolben B wurde das zu untersuchende Metall gegeben. Kühler, Vorstoß und Auffanggefäß wurden angeschlossen. Während des Durchströmens von Wasserdampf sammelte sich im Kolben B eine größere Menge Kondenswasser an, die das Metallstück blockierte, so daß

[1] Kohn, K. u. F. Gruschka: Z. Unters. Lebensm. **79**, 234 (1940); Handbuch der Lebensmittelchemie, Band VIII/1, S. 198 (1939).

[2] Strohecker, R., R. Vaubel u. H. Kirchberg: diese Z. **110**, 1 (1937).

das Metall nicht mehr genügend vom Wasserdampf umspült war. Dazu kam, daß die für eine bestimmte Menge Destillat notwendige Destillationszeit verhältnismäßig lang war. Wir haben daher eine andere geeignetere Apparatur entwickelt, die nachstehende Zeichnung veranschaulicht (Abb. 65).

Auf einen Kolben von ca. 500 ml Inhalt wird ein Aufsatz von ca. 10 cm Länge und 2,5 cm Breite gesetzt, der im Innern auf Dornen das Metall tragen kann. Dieser Aufsatz ist an den Kühler in üblicher Weise angeschlossen und dieser wiederum endet mit einem Vorstoß in dem Behälter, der zur Aufnahme des Destillates dient. Wichtig ist, zu betonen, daß nur Schliffe Verwendung fanden. Gummi oder Kork sind unbrauchbar.

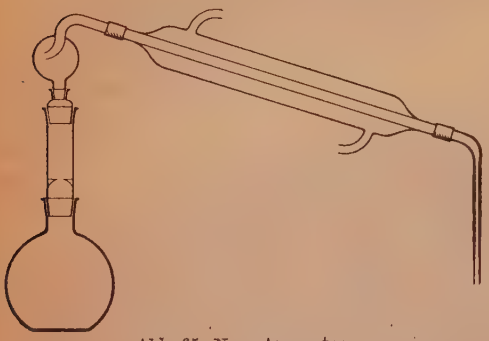


Abb. 65. Neue Apparatur.

Nach verschiedenen Vorproben wurde ein einheitliches Verfahren ausgearbeitet, das auf alle Metalle mit Ausnahme des Aluminiums angewandt wurde. Es schien zweckmäßig zu sein, die Metalle in Form von Blechen, Bändern oder Stangen zu verwenden. Als Größe schien eine Länge von 5 bis 7 cm und eine Breite von 1 bis 2 cm ausreichend. In den Kolben wurde destilliertes Wasser, das mittels Glasapparatur gewonnen war, eingefüllt. Die Beigabe eines Siedesteinchens ist angebracht.

Zunächst wurde nach gründlicher Säuberung der Apparatur ein Blindversuch ausgeführt, indem so lange Wasserdampf durch die Apparatur geleitet wurde, bis sich in 10 ml von 50 ml Gesamtdestillat kein Metall mehr nachweisen ließ. Die Prüfung wurde so ausgeführt, daß man 10 ml des Destillats in ein Reagensglas mit eingeschliffenem Glasstopfen abpipettierte und mit 1 ml einer weiter unten beschriebenen Dithizonlösung versetzte. Nach 1 Minute langem kräftigen Schütteln wurde nach dem Absetzen die Farbe der CCl_4-Phase beobachtet. War eine Veränderung eingetreten, dann wurde so lange weiter destilliert, bis die Dithizonlösung bei der Prüfung ihre ursprünglich grüne Farbe behielt.

Die Dithizonlösung wurde folgendermaßen hergestellt: 25 mg Dithizon wurden im Meßkolben in 250 ml reinstem Tetrachlorkohlenstoff durch kräftiges Schütteln gelöst. Nach einiger Zeit wurde filtriert und das Filtrat im Scheidetrichter mit wäßriger Ammoniaklösung (hergestellt aus 1 Teil konz. Ammoniak und 200 Teile Wasser) kräftig und ausgiebig geschüttelt. Dabei geht das Dithizon mit gelblicher Farbe in die Ammoniaklösung über, während im Tetrachlorkohlenstoff ein braunes Oxydationsprodukt zurückbleibt. Man läßt den Tetrachlorkohlenstoff ab und gibt eine gleiche Menge, am besten

frisch destillierten Tetrachlorkohlenstoff zu. Dann säuert man stark mit verd. Schwefelsäure (1+3) an und schüttelt sofort und kräftig durch. Das Dithizon geht mit grüner Farbe in den Tetrachlorkohlenstoff über. Man trennt die wäßrige Phase ab, wäscht mehrmals mit destilliertem Wasser nach, um alle Ammoniumverbindungen zu entfernen. Da bekanntlich Dithizonlösungen an Luft und Licht schnell zersetzt werden[1], gibt man die gereinigte Lösung in eine braune Glasstopfenflasche und verwahrt unter einer Schicht verdünnter Schwefelsäure (1%ig). Zur obigen Bestimmung trennt man im Scheidetrichter den benötigten Anteil von der Säure ab, wäscht mit Wasser nach, filtriert durch ein trockenes Filter und setzt ein gleiches Volumen reinsten Tetrachlorkohlenstoff zu. Von dieser verdünnten Dithizonlösung (etwa 5 mg/100 ml) wird bei jeder Bestimmung 1 ml verwendet. Diese Lösung soll nicht älter als 24 Stunden werden, da sonst Zersetzungen Metallgehalte vortäuschen können.

Unter diesen Bedingungen wurden verschiedene Metalle geprüft, und zwar Kupfer, Eisen, Zink, V2A-Stahl, Platin, Gold, Silber, Aluminium, Wismut, Blei, Zinn. Es wurde dabei auf das unterschiedliche Verhalten der Metalle gegenüber Dithizon Rücksicht genommen[2].

Zunächst wandten wir uns dem Kupfer zu, das in Form eines sehr dünnen Kupferblechs von der Größe 22×63 mm vorlag. Das Metall wurde mit Imi gesäubert, mit Wasser abgewaschen und nach dem Trocknen mit Äther entfettet. Es wurde in den Aufsatz gestellt und dem Wasserdampf so lange ausgesetzt, bis 50 ml Destillat übergegangen waren. 10 ml des Destillats wurden mit 1 ml Dithizonlösung geschüttelt. Schon nach weniger als einer Minute trat eine deutliche Violettfärbung der Tetrachlorkohlenstofflösung ein, die für Kupfer charakteristisch ist. Das Destillat wies einen p_H-Wert von 5,8 auf. Legt man dagegen den Cu-Streifen in kaltes, destilliertes Wasser und prüft nach 5 Stunden in üblicher Weise 10 ml des Wassers mit Dithizonlösung, so ergibt sich nur eine bräunliche Gelbfärbung, die beim Ansäuern mit einem Tropfen 1%iger Schwefelsäure in die gleiche violette Farbe übergeht, wie sie das Destillat sofort zeigte.

Die Frage lag nahe, wie verhalten sich Kupferverbindungen im Gegensatz zum metallischen Kupfer bei der Wasserdampfdestillation. Aus der Literatur geht hervor[1], daß Cu-Verbindungen in keinem Falle flüchtig sind, denn sonst könnten nach hart angreifenden Operationen, wie Abrauchen mit Schwefelsäure, die anfänglichen Cu-Konzentrationen nicht mehr wiedergefunden werden. Diese werden jedoch trotz der scharfen Eingriffe wiedergefunden. Wir versuchten deshalb, ob auch Kupfersulfatlösung bei der Destillation flüchtig ist. Wir versetzten hierzu 10 ml Kupfersulfatlösung (0,692 g $CuSO_4$/10 ml) mit Wasser, erhitzten zum Sieden, bis wiederum

[1] Strohecker, R., H. Riffart u. J. Haberstock: Z. Unters. Lebensm. **74**, 155 (1937).

[2] Fischer, H.: Z. angew. Chem. **50**, 919 (1937).

50 ml Destillat erhalten waren. Hiervon wurden 10 ml in gleicher Weise mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstofflösung geprüft. Es trat keine Veränderung der grünen Farbe des Dithizons ein. Somit kann man behaupten, daß Cu-salz-Lösungen im Gegensatz zu dem freien Metall nicht flüchtig sind.

Als zweites Metall untersuchten wir Eisen in der gleichen Weise. Es lag in Form eines Eisenbandes von ca. 1 mm Dicke, einer Länge von 59 mm und einer Breite von 21 mm vor. 10 ml des Destillats, in üblicher Weise behandelt, lieferten eine schwache, aber immerhin noch recht wahrnehmbare Veränderung der Dithizonlösung nach Blauviolett. Wurde der Dithizonüberschuß mit einer wäßrigen Ammoniaklösung (1 Teil konz. wäßrige Ammoniaklösung in 1000 Teilen dest. Wasser) entfernt, so trat die typische Rotfärbung der Eisen(II)-Dithizonverbindung zutage. Im Gegensatz zu metallischem Eisen gingen Fe(II)-Verbindungen nicht über. Fe(III)-Verbindungen konnten nicht geprüft werden, da Fe(III)-Verbindungen nicht mit Dithizon charakteristisch reagieren.

Da Eisen im Wasserdampf spurenweise flüchtig war, so wurde in gleicher Weise V2A-Stahl, der bekanntlich weniger angreifbar ist als Eisen, untersucht. Es ergab sich dabei, daß Eisen nicht nachgewiesen werden konnte.

Bei der Prüfung auf Zink wurden kleinere Stückchen von Zinc. metallic. pur. „Merck" verwendet, die, wie auch die anderen Metallstücke, vorher gereinigt wurden. Der Destillationsversuch zeigte, daß 10 ml des Destillats die zugesetzte Dithizonlösung deutlich veränderten, was besonders hervortrat, wenn man den Überschuß an Dithizon mit stark verdünnter Ammoniaklösung (1+1000) entfernte.

Von Interesse war es, zu prüfen, ob eines der vielverwendeten Metalle, das Aluminium, flüchtige Spuren abgibt. Aluminium in Form von Spänen wurde der Untersuchung unterworfen. Da Dithizon mit Aluminium nicht reagiert, verwendeten wir Morinlösung (Tetraoxyflavonol). Diese gibt mit Aluminium selbst in kleinsten Mengen unter der Ultralampe noch eine deutliche grüne Fluorescenz. Wie bei den übrigen Metallen destillierten wir 50 ml Destillat ab und nahmen davon zur Prüfung 10 ml. Dieser Menge fügten wir 1 ml Morinlösung bei und säuerten mit Essigsäure an. Unter der Ultralampe ließ sich deutlich eine grüne Fluoreszenz nachweisen, was andeutet, daß auch Aluminium spurenweise mit Wasserdampf flüchtig ist. Aluminiumverbindungen dagegen lieferten im Destillat keine Reaktion.

Gold und Platin in Form sehr gut gesäuberter Bleche wurden in der gleichen Weise der Destillation unterworfen und lieferten keine Reaktion mit Dithizonlösung. Ein Zeichen dafür, daß Gold und Platin nicht flüchtig sind. Ebenso ließ sich bei Silber (gestempelt 900) nur eine Cu-Spur nachweisen, während die charakteristische gelbe Farbe des Ag-Dithizon-Komplexes nicht auftrat.

Auch Blei wurde in der gleichen Weise der Wasserdampf-Destillation unterworfen und das Destillat mit Dithizon geprüft. Eine Veränderung war

schwach wahrnehmbar. Zur Entfernung des überschüssigen Dithizons wurde mit sehr verdünnter Ammoniaklösung (1+1000) geschüttelt, wobei die rote Farbe des Bleidithizonkomplexes deutlich auftrat. Eine in gleicher Weise durchgeführte Untersuchung von Bleiacetatlösung zeigte, daß dieses Bleisalz nicht flüchtig ist. Dagegen waren bei der Behandlung von Bleinitrat im Wasserdampfstrom deutlich Metallspuren zu erkennen.

Neben den bisher aufgezählten Metallen gelangten noch Zinn, Wismut und Nickel zur Untersuchung. In allen Fällen ließ sich im Destillat das Vorkommen von Metallspuren nachweisen, besonders nach der Entfernung des überschüssigen Dithizons mit verd. Ammoniaklösung (1+1000). Dagegen waren die Verbindungen von Zinn, Wismut und Nickel nicht flüchtig.

Weitere Untersuchungen über die Flüchtigkeit von organischen Metallverbindungen sollen uns einen Weg zeigen, wie man die beobachteten Erscheinungen für lebensmittelchemische Zwecke auswerten kann. Das Vorkommen von Metallspuren in Wasserdampfdestillaten ist von Bedeutung bei gewissen Vitamin-Untersuchungen, so vor allem Dingen bei Vitamin-C-Bestimmungen. Es ist bei diesen nicht einerlei, ob destilliertes Wasser aus Glasapparaturen oder Metallapparaturen zur Verwendung kommt.

Zusammenfassung.

1. Im Wasserdampf sind fast alle untersuchten Metalle mit Ausnahme der Edelmetalle Platin, Gold und Silber und V2A-Stahl spurenweise flüchtig und lassen sich im Destillat mit Dithizonlösung bzw. im Falle des Aluminiums mit Morinlösung nachweisen.

2. Im Gegensatz dazu sind die Salze der geprüften Metalle nicht flüchtig. Eine Ausnahme bildet das Bleinitrat, das bei der Wasserdampfdestillation deutlich Metallspuren im Destillat aufwies.

Konstitution und Indikatoreigenschaften einiger Azofarbstoffe.

Von

E. Schulek und Z. Somogyi †*.

Mitteilung aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, Budapest.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 19. April 1948.)

Vor einigen Jahren haben E. Schulek und P. Rózsa [1] das 4′-Äthoxy-2,4-diaminoazobenzol (das p-Äthoxychrysoidin) als einen besonders geeigneten Indikator für die Acidi- und Alkalimetrie, für Oxydimetrie und Argentometrie in Vorschlag gebracht. – Sie haben an praktischen Beispielen gezeigt [1, 2], wann und unter welchen Verhältnissen der Indikator zu gebrauchen ist, der wegen seiner vielseitigen Anwendungsmöglichkeit als „multiformer" Indikator bezeichnet wurde. – Nun haben wir es uns zum Ziele gesetzt, nachzuforschen, welche Atomgruppe und welche Stellung dieser Gruppe für die Mannigfaltigkeit der Indikatoreigenschaften, besonders der Redoxeigenschaft des p-Äthoxychrysoidins, verantwortlich zu machen ist. Wir hofften aber auch, Indikatoren von noch ausgeprägteren Redoxeigenschaften in der Azofarbstoffreihe finden zu können.

Zur Deutung der Farbänderung des p-Äthoxychrysoidins als Säure-Base-Indikator kann auch heute noch die Existenz des Gleichgewichtes zwischen der Azoid- und Chinoidform des Farbstoffes im Sinne der Theorie von A. Hantzsch-K. Schäfer angenommen werden.

Das Verschwinden der roten Farbe des als Redoxindikator verwendeten Farbstoffes in saurer Lösung kann mit dem Entstehen der entsprechenden Azoxyverbindung durch den reversiblen Oxydationsvorgang in A. Angelis Formulierung gedeutet werden. Das diesem Vorgang entsprechende Normal-Redoxpotential für das p-Äthoxychrysoidin beträgt + 0,76 V. Weitaus interessanter ist das Verhalten des Farbstoffes gegenüber freiem Brom. Hier beobachtet man zuerst eine Vertiefung der roten Farbe infolge Bromierung, dann das plötzliche Verschwinden der roten Farbe infolge eines reversiblen Oxydationsvorganges. p-Äthoxychrysoidin ist der erste wirklich reversible Redoxindikator in der Azofarbstoffreihe, den man kennt. Die Vorgänge bei seinen Farbänderungen sollten deshalb eingehend untersucht

* Dr. Zoltán Somogyi starb infolge einer schweren Verletzung am 14. Februar 1945 in Budapest.

werden. Andere Azofarbstoffe sind bereits als irreversible Indikatoren in Gebrauch, so das Methylorange (4′,4-Dimethylaminoazobenzolsulfosaures Natrium), das von St. Györy [3] zu seiner bromatometrischen Arsenbestimmung empfohlen wurde. Zu gleichem Zweck benutzte man später auch das Methylrot (4-Dimethylaminoazobenzol-2′-carbonsäure). Das irreversible Verschwinden der roten Farbe des Indikators in der Nähe des Äquivalenzpunktes ist in diesen Fällen der zerstörenden Wirkung des überschüssigen Broms zuzuschreiben, welchem sehr oft eine mehr oder weniger eingehende Bromierung vorangeht. Diese unwillkommene Erscheinung (Auftreten von gelbgefärbten Oxydationsprodukten) erschwert sehr oft das Beobachten des Endpunktes.

Die besondere Empfindlichkeit der genannten Azofarbstoffe gegenüber freiem Halogen wurde von L. W. Winkler [4] dazu benutzt, um das freie Chlor in chlorierten Trinkwässern zu bestimmen. Bei dieser rein empirischen Methode hängt aber der Verbrauch an Maßflüssigkeit (einer verdünnten Lösung des Azofarbstoffs) nicht bloß vom Chlorgehalt des zu untersuchenden Wassers, sondern auch von der Titrierungsgeschwindigkeit ab. Daß es sich bei Anwendung von Methylorange oder Methylrot als Indikatoren in der Bromatometrie wirklich um einen irreversiblen Oxydationsvorgang handelt, kann sehr einfach dadurch bewiesen werden, daß man zu den austitrierten Lösungen etwas l-Ascorbinsäure gibt. Die Lösungen bleiben farblos, nur selten kehrt eine blaßrötliche Färbung bei der Verwendung von Methylrot zurück. Haben wir dagegen mit p-Äthoxychrysoidin gearbeitet, so erscheint die himbeerrote Farbe der Lösung in einigen Sekunden nach Hinzugabe der l-Ascorbinsäure wieder.

Methylorange und Methylrot, diese vortrefflichen Säure-Base-Indikatoren kommen als Adsorptionsdikatoren in der Argentometrie kaum in Betracht. Das p-Äthoxychrysoidin kann dagegen vorteilhaft zur Jodid- oder Rhodanidbestimmung herangezogen werden. Dies ist merkwürdig, da die sonst zur Halogenbestimmung empfohlenen Adsorptionsindikatoren, wie Eosin oder Fluorescein, den Charakter einer schwachen Säure besitzen, welche unmittelbar nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes durch Adsorption unter gleichzeitiger Deformierung der Farbstoffanionen die Farbe des Niederschlages und der kolloiden Teilchen, also der Reaktionsflüssigkeit verändern. Die Fajanssche Theorie der Adsorption kann als bekannt angesehen werden. – Die Indikatorwirkung des p-Äthoxychrysoidins ist nicht einer Adsorptions-, sondern einer Desorptionserscheinung zuzuschreiben. Die neutrale oder gegen p-Äthoxychrysoidin ganz schwach alkalisch reagierende, gelb gefärbte Jodid- oder Rhodanidlösung nimmt mit dem Fortschreiten des Titrierens eine sich verstärkende weinrote Farbe an, um in dem Äquivalenzpunkt wieder gelb zu werden. In Anlehnung an die Fajanssche Theorie nehmen wir an, daß die Silberjodid- und Silberrhodanidteilchen zuerst Jodid- bzw. Rhodanid-Ionen adsorbieren, wodurch sie sich

negativ aufladen. Damit werden sie befähigt, Farbstoffkationen unter Deformierung zu adsorbieren, wodurch die Lösung weinrot erscheint. Im Äquivalenzpunkt werden die Farbstoffkationen desorbiert, wodurch die Lösung ihre ursprüngliche gelbe Farbe wieder annimmt. Der Vorgang ist vollkommen reversibel, die weinrote Farbe der Lösung kann also durch Hinzugabe von Jodidlösung wieder hergestellt werden. (Ist die Lösung stärker alkalisch, so gelingt die Indikation nicht!)

Nach neuen Versuchen kann das p-Äthoxychrysoidin auch zur Silbertitration mittels Jodidlösung als Indikator herangezogen werden. Die gegen p-Äthoxychrysoidin eben neutrale Silberlösung (Nitrat oder Sulfat), deren Menge etwa 60–70 ml beträgt, wird mit 2–3 Tropfen Indikatorlösung (0,2%iger alkoholischer Lösung) versetzt und mit 0,01 n KJ-Lösung so lange titriert, bis das gelbgefärbte Reaktionsgemenge (Niederschlag und kolloide Lösung) beim letzten Tropfen Maßflüssigkeit eine rötliche Farbe annimmt. Der Endpunkt kann unter geeigneten Versuchsbedingungen sogar mit 0,001 n Jodidlösung festgestellt werden. Der Indikator ist auch in dieser Hinsicht vollkommen reversibel, er ist also auch ein reversibler Adsorptionsindikator im Sinne der Fajansschen Theorie. Die entstandenen Silberjodidpartikelchen adsorbieren die Silber-Ionen, wodurch sie positiv aufgeladen werden. Gleich nach Erreichen des Äquivalenzpunktes, wenn also die Silber-Ionen verbraucht worden sind, werden aus dem Überschuß des Fällungsmittels Jodid-Ionen adsorbiert. Die dadurch negativ geladenen Kolloidteilchen adsorbieren dann unter gleichzeitiger Deformierung und damit verbundener Farbänderung die Farbkationen. Somit haben wir im p-Äthoxychrysoidin einen selektiven Desorptions- bzw. Adsorptionsindikator vor uns, welcher in beiden Richtungen vollkommen reversibel arbeitet und durch eine besondere Empfindlichkeit ausgezeichnet ist. Damit ist auch die Möglichkeit der argentometrischen Bestimmung der Alkalichloride und -Bromide durch Rücktitration gegeben, worüber in einer späteren Abhandlung berichtet werden soll.

Zur näheren Untersuchung der soeben kurz beschriebenen Indikatoreigenschaften des p-Äthoxychrysoidins haben wir eine Reihe von Azofarbstoffen dargestellt, bei denen wir uns auf folgende Atome bzw. Atomgruppen als Sustituenten beschränkten: OH, CH_3O, C_2H_5O, C_6H_5O, CH_3COO, NH_2, $N(CH_3)_2$, COOH, CH_3, Br. Es wurden insgesamt 30 meist selbst hergestellte Azofarbstoffe einer eingehenden Prüfung auf ihre Indikatoreigenschaften nach den gleichen Prinzipien unterzogen. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Außerdem wurden die typischen Farbkurven von einigen der von uns hergestellten Azofarbstoffe mit dem Pulfrichschen Stufenphotometer bei verschiedenen p_H-Werten aufgenommen. Die Farbkurven sind in den Abbildungen 66–72 wiedergegeben. Die Kurven sind mit den in der Arbeit von E. Schulek und P. Rózsa abgebildeten Kurven von Methylrot, Methylorange und p-Äthoxychrysoidin vergleichbar. Unterschiede

sind zwar vorhanden, Gesetzmäßigkeiten in Zusammenhang mit ihrer chem. Struktur konnten aber nicht festgestellt werden.

Da die Brauchbarkeit eines Indikators unter anderem auch von dem Färbungsvermögen des Indikators abhängt, bestimmten wir dieses ebenfalls, und zwar sowohl in saurem, als auch in alkalischem Medium. Die in der Tabelle 1, Spalte 4 angeführten Zahlen geben, in γ ausgedrückt, diejenigen Mengen der Farbstoffe an, welche 50 ml 0,01 n Salzsäure bzw. 0,01 n NaOH eben wahrnehmbar gefärbt hatten. Von diesen Grenzzahlen bedeuten:

3 γ	eine Grenzkonzentration	von	1:16,7 Millionen
4 γ	„	„	1:12,5 „
5 γ	„	„	1:10,0 „
6 γ	„	„	1: 8,33 „
7 γ	„	„	1: 7,14 „
8 γ	„	„	1: 6,25 „
9 γ	„	„	1: 5,56 „
10 γ	„	„	1: 5,00 „
12 γ	„	„	1: 4,17 „
14 γ	„	„	1: 3,57 „
16 γ	„	„	1: 3,13 „

Ferner bestimmten wir die p_H-Umwandlungsintervalle jener Farbstoffe, welche als Säure-Base-Indikatoren in Frage kommen. Diese Intervalle sind

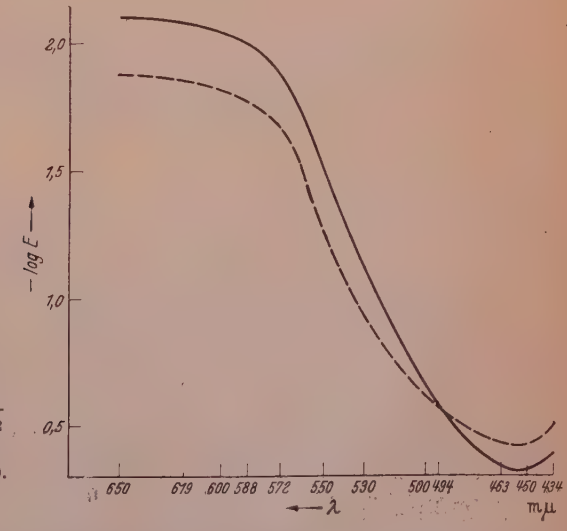


Abb. 66.
——— Farbstoff 1 (2,4-Diaminoazobenzol) $p_H = 5{,}1$
– – – – Farbstoff 2 (4'-Methyl-2,4-diaminoazobenzol) $p_H = 5{,}2$
s = 30 mm, c = 0,000 005 molar.
(s = Schichtdicke, c = Konzentration).

in Spalte 5 angeführt. Spalte 6 enthält die Farben der Indikatoren in saurer und in alkalischer Lösung. Die Farbänderung wurde an 0,1 bzw. 0,02 n Lösungen geprüft. Damit besteht die Möglichkeit zu beurteilen, ob die In-

dikatoren zum Arbeiten in 0,1 n und auch in 0,02 n Lösungen geeignet sind (Spalte 7). Bei diesen Versuchen betrug das Volumen der Lösungen etwa 50 ml und die Menge des Indikators so viel, daß die Farbänderung leicht zu beobachten war. Dazu war im allgemeinen 10–20mal so viel Indikator nötig als in Spalte 4 angegeben (1–2 Tropfen einer 0,2%igen Lösung).

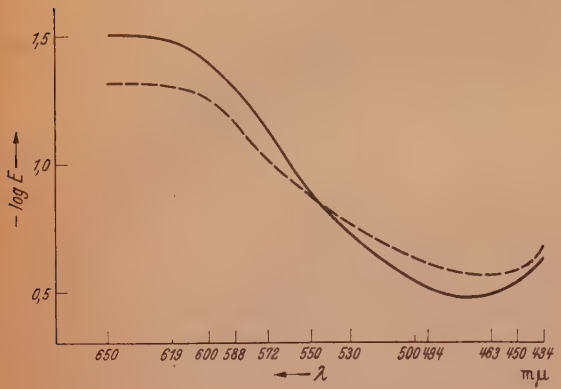


Abb. 67.
Farbstoff 3 (4′-Oxy-2,4-diaminoazobenzol) $p_H = 4,4$
Farbstoff 4 (4′-Oxy-3′-methyl-2,4-diaminoazobenzol) $p_H = 4,8$
s = 30 mm c = 0,000 005 molar.

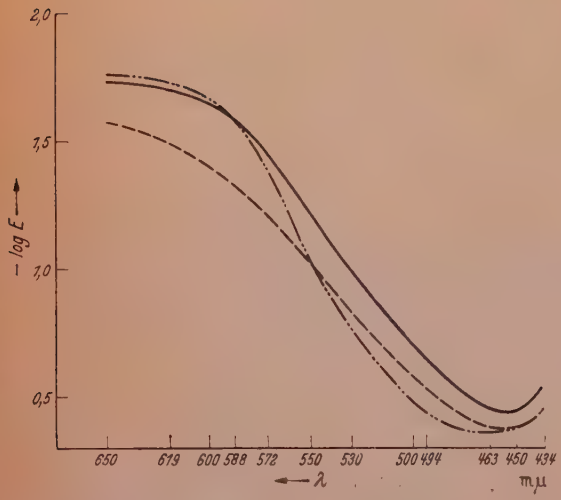


Abb. 68.
Farbstoff 5 (4′-Methoxy-2,4-diaminoazobenzol $p_H = 5,4$
Farbstoff 6 (4′-Methoxy-2,4-diamino-3-methylazobenzol) $p_H = 5,8$
Farbstoff 7 (4′Äthoxy-2,4-diamino-5-methylazobenzol) $p_H = 5,7$
s = 30 mm c = 0,000 005 molar.

Die Empfindlichkeit der Farbstoffe als Redoxindikatoren wurde gegen 0,01 n Bromat- bzw. Cerisulfatlösung in 20 ml salzsaurer bzw. schwefelsaurer Lösung von der in Tabelle 1 angegebenen Konzentration erprobt. Die Reversibilität wurde so festgestellt, daß wir der mit Bromat bzw. Cerisalz versetzten Lösung einige Körnchen l-Ascorbinsäure zugaben. Das Zurückkehren der ursprünglichen Farbe deutet auf die Reversibilität hin (Spalte 8 bzw. 9). Die Adsorptions-, genauer die Desorptionseigenschaften der untersuchten Azofarbstoffe wurden an Silberchlorid, Silberbromid, Silber-

jodid und Silberrhodanid festgestellt, und zwar in 0,1 bzw. 0,01 n Lösungen. Die Ergebnisse sind in Spalte 10 verzeichnet. Endlich untersuchten wir die Farbänderung einiger Azofarbstoffe in 1-, 5-, 10-, 20- und 30%iger Salzsäure und in 1,- 5-, 10-, 20-, 30-, 40- und 50%iger Schwefelsäure (Spalte 11). – Manche Farbstoffe zeigen eine deutliche Farbänderung.

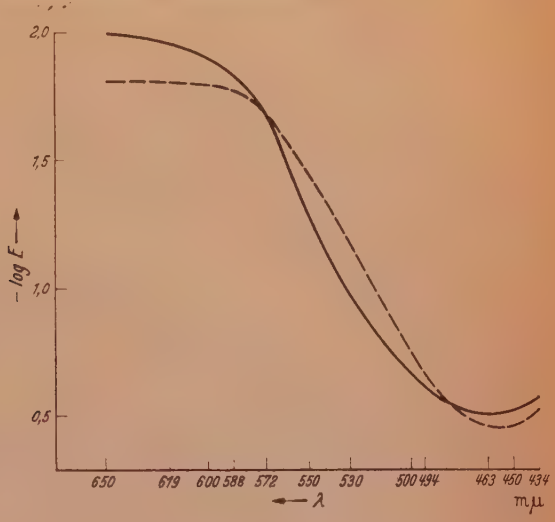


Abb. 69.
——— Farbstoff 8 (2'-Methoxy-2,4-diaminoazobenzol) $p_H = 5{,}1$
– – – – – Farbstoff 9 (3'-Methoxy-2,4-diaminoazobenzol) $p_H = 4{,}9$
s = 30 mm c = 0,000 005 molar.

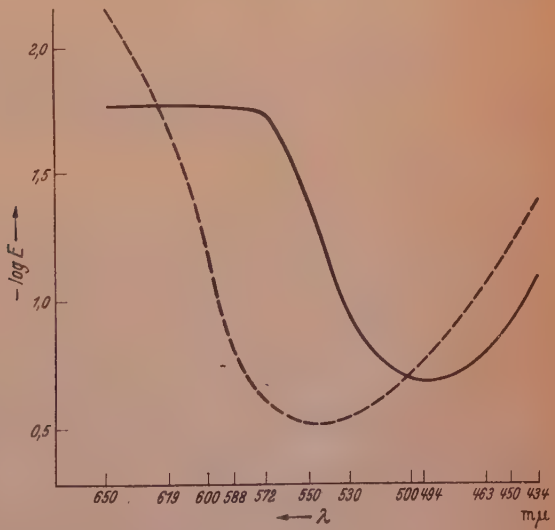


Abb. 70.
——— Farbstoff 10 (4'-Methoxy-4-aminoazobenzol). In 5%iger Salzsäure
– – – – – Farbstoff 11 (4'-Äthoxy-4-dimethylaminoazobenzol). In 10%iger Schwefelsäure
s = 30 mm c = 0.000 005 molar.

Diskussion der Ergebnisse.

Im folgenden sollen die in der Tabelle 1 zusammengestellten Eigenschaften in Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der untersuchten

Azofarbstoffe betrachtet werden. Die Brauchbarkeit der Indikatoren in der Acidi- und Alkalimetrie, in der Oxydimetrie (Bromatometrie, Cerimetrie) und in der Argentometrie wird gesondert besprochen.

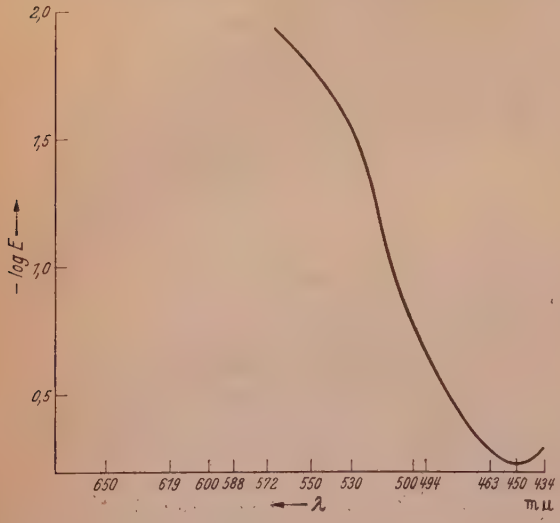


Abb. 71.
——— Farbstoff 14 (4′-Äthoxy-2,4-dioxyazobenzol). $p_H = 9$
s = 30 mm c = 0,000 005 molar.

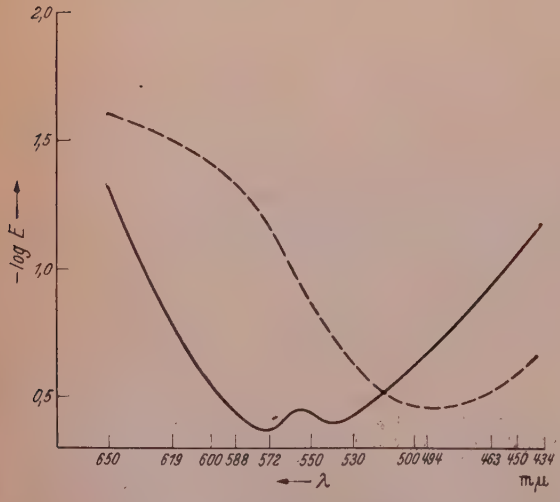


Abb. 72.
——— Farbstoff 17 [Phenetol-⟨4-azo-4⟩-naphthylamin(1)] $p_H = 2,2$
– – – – – Farbstofff 18 [Phenetol-⟨4-azo-4⟩naphthol(1)] $p_H = 9,0$
s = 30 mm c = 0,000 005 molar.

Azofarbstoffe als Säure-Base-Indikatoren.

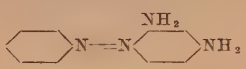
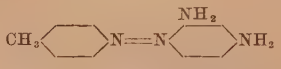
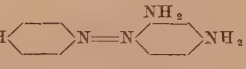
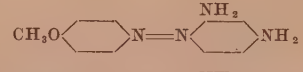
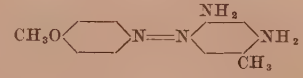
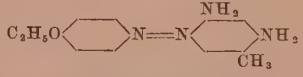
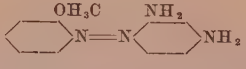
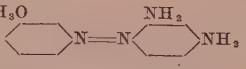
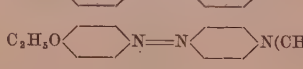
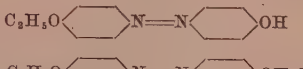
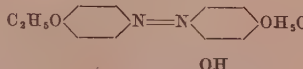
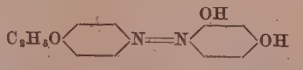
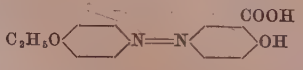
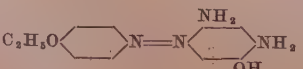
Bei allen untersuchten Azofarbstoffen besteht theoretisch die Möglichkeit, daß sie auf eine p_H-Änderung infolge chinoider Umsetzung oder Salzbildung mit einer Farbänderung reagieren. Es sind aber darunter Farbstoffe (z. B. die Farbstoffe 13, 15 u. 16), deren Farbe sich nur bei einer relativ

großen p_H-Verschiebung ändert. Das p_H-Intervall wurde bei diesen Farbstoffen nicht bestimmt. Auf p_H-Änderung verhältnismäßig wenig empfindlich sind die Farbstoffe 1, 2, 10, 11 u. 17. Der Gebrauch dieser Farbstoffe als Indikatoren kann daher nicht empfohlen werden. Von den untersuchten Azofarbstoffen zeichnen sich jene durch besondere Empfindlichkeit aus, welche durch Kupplung von m-Phenylendiamin hergestellt worden sind und die im zweiten Ring des Azobenzolderivates in der 4′-, 6′- oder 2′-Stellung eine farbvertiefende Gruppe (HO, CH_3O, C_2H_5O, C_6H_5) enthalten. Die Empfindlichkeit wird durch die Einführung der Methylgruppe in die 3-, 5-, 3′- oder 5′-Stellung nicht nur nicht vermindert, sondern sogar günstig beeinflußt (Farbstoffe 4, 6, 7, 30). Dagegen wird die Empfindlichkeit herabgesetzt bzw. wird das Umwandlungsintervall stark versetzt, wenn die Methylgruppe in die Stellung 6, 6′ oder 2′ eingeführt wird (Farbstoffe 20, 21, 22). Ebenso verliert der Farbstoff an Empfindlichkeit, wenn man das stark negative Brom in den einen der beiden Ringe, oder eine Oxygruppe in den die Aminogruppen tragenden Ring substituiert (Farbstoffe 16, 23, 24, 25, 26, 29). Von der Empfindlichkeit abgesehen stellten wir fest, daß die Einführung von Brom in den die Aminogruppen tragenden Ring die Farbe stark vertieft. Dies ist besonders gut in saurer Lösung zu beobachten (Farbstoffe 26, 29). Durch Chlorierungs- und Jodierungsversuche wurde festgestellt, daß die Einführung von Chlor und Jod ähnlich wirkt wie die Einführung von Brom. Die farbvertiefende Wirkung des Halogens – in allen Fällen nach dem violetten Gebiet – ist am stärksten bei Jod, am geringsten bei Chlor.

Azofarbstoffe als Redoxindikatoren.

Als reversible Redoxindikatoren in der Bromatometrie und Cerimetrie kommen nur jene Azofarbstoffe von basischem Charakter in Betracht, welche durch Kupplung von m-Phenylendiamin bereitet worden sind und die auch als Säure-Base-Indikatoren empfindlich sind. Träger der Redoxeigenschaft sind die Atomgruppen: HO, CH_3O, C_2H_5O, CH_3COO, C_6H_5O in der Stellung 4′. Das mit der Gruppe CH_3COO in p′-Stellung substituierte Chrysoidin kann erst nach erfolgter Hydrolyse als Redoxindikator gebraucht werden. Insgesamt eignen sich also als Redoxindikatoren die mit den Nummern 3, 4, 5, 6, 7, 11, 19, 26, 27, 29 bezeichneten Farbstoffe. Die Farbstoffe 28 und 30 können nur in der Cerimetrie verwendet werden. Die Anwendungsmöglichkeit der angeführten Redoxindikatoren in der Bromatometrie ist aber auch noch durch einen anderen Faktor bedingt: Bei der Besprechung der Säure-Base-Indikatoren ist schon erwähnt worden, daß die Einführung des Broms in den die Aminogruppen tragenden Ring die Vertiefung der Farbe des Indikators zur Folge hat. Die meisten Glieder der p-Oxychrysoidinfarbstoffreihe (Farbstoffe 3, 4, 5, 6, 7, 16, 19, 26, 29) – mit Ausnahme der als Säure-Base-Indikatoren weniger empfindlichen Farbstoffe – werden wäh-

Ta-

Nr.	Name des Farbstoffes	Konstitutionsformel	Mol-Gewicht	Farbvermögen γ Farbstoff in 50 ml 0,01 n HCl ($p_H = 2$)	Farbvermögen γ Farbstoff in 50 ml 0,01 n NaOH ($p_H = 12$)	Umwandlungsintervall p_H
	1.	2.	3.	4.		5.
1.	Chrysoidin		212,25	4–6	5–8	4,2–6
2.	4′-Methyl-2,4-diamino--azobenzol		226,28	4–6	5–8	4,2–6,2
3.	4′-Oxy-2,4-diamino-azobenzol		228,25	3–5	5–7	3,4–5,4
4.	4′-Oxy-3′-methyl-2,4-diaminoazobenzol		242,28	3–5	5–7	3,8–5,6
5.	4′-Methoxy-2,4-diamino--azobenzol		242,28	4–6	5–8	4,4–6,4
6.	4′-Methoxy-2,4-diamino--5-methylazobenzol		256,30	4–6	5–8	4,9–6,7
7.	4′-Äthoxy-2,4-diamino--5-methyl-azobenzol		270,33	4–6	5–8	4,8–6,6
8.	2′-Methoxy-2,4-diamino-azobenzol		242,28	4–6	5–7	4,2–6,0
9.	3′-Methoxy-2,4-diamino--azobenzol		242,28	5–7	6–8	4,0–5,8
10.	4′-Methoxy-4-amino-azobenzol		241,29			
11.	4′-Methoxy-4-dimethyl-amino-azobenzol		269,34			
12.	4′-Methoxy-4-oxy-azobenzol		242,27	12–14	3–5	6,0–8,0
13.	4′-Äthoxy-4-äthoxy-azobenzol		270,32			
14.	4′-Äthoxy-2,4-dioxy--azobenzol		258,27	10–12	3–5	7,0–9,0
15.	4′-Äthoxy-3-carbonsäure-4-oxy-azobenzol		286,28			
16.	4′-Äthoxy-5-oxy-2,4--diamino-azobenzol		272,31			

elle 1.

Verwendbarkeit									
Acidi- u. Alkalimetrie			Oxydimetrie						
Farbe		Normalität der Maßlösung	empfindlich und reversibel in				Farbe		
			%iger HCl		%iger H_2SO_4		oxydiert	reduziert nach Oxydation mit	
sauer	alkalisch		$Ce^{\cdots\cdot}$	BrO_3'	$Ce^{\cdots\cdot}$	BrO_3'		$Ce^{\cdots\cdot}$	BrO_3'
6.		7.	8.				9.		
orange	gelb	× ×	irreversibel	irreversibel	irreversibel	irreversibel	schwach gelb	—	—
wiebelrot	gelb	×	irreversibel	irreversibel	irreversibel	irreversibel	schwach gelb	—	—
wiebelrot	gelb	0,02–0,10	1–10	1–10	1–30	5–20	schwach gelb	zwiebelrot	himbeerrot
wiebelrot	gelb	0,02–0,10	1–10	1–20	1–30	5–30	schwach gelb	zwiebelrot	himbeerrot
wiebelrot	gelb	0,02–0,10	1–10	1–10	1–20	5–20	schwach gelb	zwiebelrot	himbeerrot
wiebelrot	gelb	0,02–0,10	1–10	1–10	1–40	5–20	schwach gelb	zwiebelrot	himbeerrot
wiebelrot	gelb	0,02–0,10	1–10	1–10	1–40	5–20	schwach gelb	zwiebelrot	himbeerrot
rangegelb	gelb	×	schwach reversibel 1–10	irreversibel	schwach reversibel 1–30	irreversibel	schwach gelb	schwach orange	—
rangegelb	gelb	× ×	irreversibel	irreversibel	irreversibel	irreversibel	schwach gelb	—	—
		× ×	1–10	irreversibel	5–50	irreversibel	schwach gelb	violett; in 40–50%ig. H_2SO_4 blau	—
		× ×	1–10	1–5	1–30	5–10	gelb	violett	violett
blaßgelb	gelb	×	schwach reversibel 5–20	irreversibel	10–30	irreversibel	grünlich gelb	zwiebelrot	—
blaßgelb	blaßgelb	× ×	schwach reversibel 20	wird nicht oxydiert	schwach reversibel 40	wird nicht oxydiert	schwach gelb	zwiebelrot	
blaßgelb	gelb	×	schwach reversibel 1–5	irreversibel	5–30	irreversibel	schwach gelb	zwiebelrot	—
olaßgelb	blaßgelb	× ×	irreversibel	wird nicht oxydiert	schwach reversibel 30–40	wird nicht oxydiert	schwach gelb	orange	—
		× ×	sehr empfindl. 1–5	sehr empfindl. 1–5	sehr empfindl. 1–20	sehr empfindl. 1–20	schwach gelb	zwiebelrot	himbeerrot

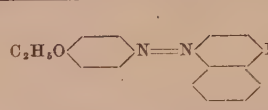
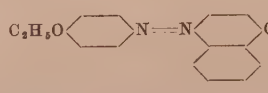
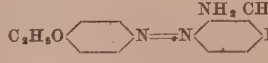
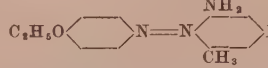
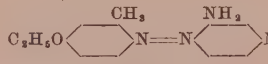
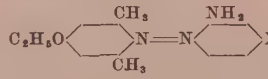
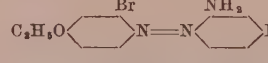
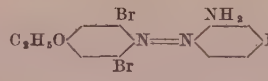
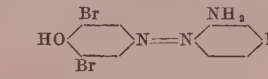
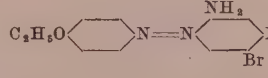
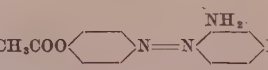
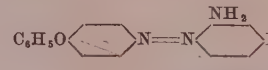
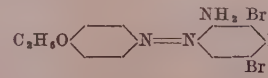
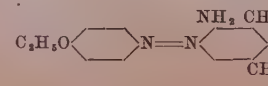
Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr.	Verwendbarkeit in der Argento metrie mit norm. Lösungen zur Dest. von				Farbe in											
					1	5	10	20	30	1	5	10	20	30	40	50
	Ce′	Br′	J′	CNS′	%iger HCl					%iger H_2SO_4						
	10.				11.											
1.					zunehmend → gelb			zunehmend → orange → violett		zunehmend → gelb				orange → violett		
2.			0,01–0,10	0,1	zunehmend → gelb			zunehmend → zwiebelrot		zunehmend → gelb				orange → violett		rötlich
3.			0,01–0,10	0,1	zunehmend → zwiebelrot			rot	stark violett violett	zunehmend → zwiebelrot				rot		zunehmend violett
4.			0,01–0,1	0,1	zunehmend → zwiebelrot			rot	stark violett violett	zunehmend → rot						zunehmend violett
5.			0,01–0,1	0,1	zunehmend → zwiebelrot			zunehmend → violett		zunehmend → zwiebelrot				zunehmend violett		
6.			0,01–0,1	0,1	zunehmend → zwiebelrot			zunehmend → violett		zunehmend → zwiebelrot				zunehmend violett		
7.			0,01–0,1	0,1	zunehmend → zwiebelrot			zunehmend → violett		zunehmend → zwiebelrot				zunehmend violett		
8.			0,01–0,1	0,1	orangerot →			zunehmend → violett		orange →				zwie-bel-rot		zunehmend violett
9.					zunehmend → gelb			zwie-bel-rot	rot	zunehmend → gelb				zwie-bel-rot		zunehm rot
10.					zunehmend → rosa			zwie-bel-rot		zunehmend → rosa						ora g
11.					violett →			orange	gelb	violett →				zwie-bel-rot		gelb
12.					gelb → zwiebelrot			zunehmend		→ zwiebelrot				zunehmend		
13.					zunehmend → gelb			zunehmend → rot		zunehmend → gelb				rosa		zunehm rot
14.					gelb → zwiebelrot			zunehmend		gelb → zwiebelrot				zunehmend		
15.					schwach → gelb			zunehmend → orange		schwach → gelb				zunehmend orange		
16.					zunehmend → zwiebelrot			zunehmend → violett		zunehmend → zwiebelrot						zunehme violett

rend des Titrierens mittels Bromatlösung stufenweise bromiert, wenn die entsprechenden Stellen nicht bereits substituiert sind. Diese Bromierung hat eine Vertiefung der Farbe zur Folge, welcher Umstand den Gebrauch dieser Indikatoren in der Bromatometrie sehr begünstigt.

Um unmittelbar zu beweisen, daß die Farbvertiefung auf Bromierung zurückzuführen ist, stellten wir den Farbstoff 26, das 5-Brom-p-äthoxychrysoidin, auf zwei Wegen her, nämlich durch direkte Bromierung des p-Äthoxychrysoidins und durch Kuppeln des diazotierten p-Phenetidins mit 4-Brom-m-phenylendiamin. Die Analysenergebnisse sowie auch die Schmelzpunkte beider Produkte stimmten gut überein. Der Schmelzpunkt der gemischten Produkte zeigte keine Depression. Die Farbvertiefung während der bromatometrischen Bestimmungen ist also der Bromierung an der Stelle 5 zuzuschreiben. Der an den Stellen 3 und 5 bromierte Dibromfarbstoff 29 wurde durch unmittelbares Bromieren von p-Äthoxychrysoidin hergestellt. Die Vertiefung der Farbe war in diesem Falle intensiver. Durch Zufügen von mehr Brom vertiefte sich die Farbe nicht. Bei Verwendung des p-Äthoxy-3,5-dimethylchrysoidins (Farbstoff 30) als Indikator konnte keine Farbvertiefung beobachtet werden. Somit kann man als bewiesen annehmen, daß keine Bromierung an der Stelle 6 in dem die Aminogruppen tragenden Ring während der bromatometrischen Bestimmungen erfolgt. Weiter glauben wir mit diesen Versuchen bewiesen zu haben, daß die Farbvertiefung der Bromierung an den Stellen 5 oder 3, oder an beiden Stellen zuzuschreiben ist. Nach weiterem Hinzufügen von Brom bzw. Bromatlösung verschwindet die Farbe reversibel unter Bildung einer Azoxyverbindung. Die Bromierung des die Äthoxygruppe tragenden Ringes verursacht keine Vertiefung der Farbe. Um dies zu beweisen, stellten wir die Farbstoffe 23, 24, 25 dar, die Brom in den Stellen 2′, dann 2′ und 6′ bzw. 3′ und 5′ enthalten. Bei keinem der genannten Farbstoffe konnte eine Farbvertiefung von ähnlichem Charakter wie oben beobachtet werden. Ist die Stelle 3 oder 5 schon mit einer CH_3-Gruppe (und wahrscheinlich mit einer anderen Gruppe, welche die Anwendungsmöglichkeit des Farbstoffes als Indikator nicht verhindert) besetzt, so wird der Farbstoff an der noch freien Stelle während der bromatometrischen Bestimmung bromiert (Farbstoffe 6, 7, 16, 19). Sind beide genannten Stellen mit Nicht-Halogenen, z. B. mit CH_3-Gruppen substituiert, so sind die Farbstoffe in der Bromatometrie als reversible Redoxindikatoren unbrauchbar. Sie werden von überschüssigem Brom irreversibel zerstört. Nur selten (z. B. bei Farbstoff 30) wurde eine minimale Reversibilität beobachtet. Die zweite Bedingung der Anwendungsmöglichkeit der Azofarbstoffe in der Bromatometrie ist also, daß die Stellen 3 oder 5, bzw. beide für die Substitution von Brom frei sind. Die Stellen 3 oder 5 bzw. beide Stellen können auch schon von Anfang an bromiert sein. Diese, als zweite bezeichnete Bedingung bezieht sich nicht auf die Anwendungsmöglichkeit der Farbstoffe in der Cerimetrie (Farbstoff 30).

Tabelle

Nr.	Name des Farbstoffes	Konstitutionsformel	Mod. Gewicht	Farbvermögen γ Farbstoff in 50 ml 0,01 n HCl ($p_H=2$)	Farbvermögen γ Farbstoff in 50 ml 0,01 n NaOH ($p_H=12$)	Umwandlungsintervall p_H
	1.	2.	3	4.		5.
17.	Phenetol-[4-azo-4]naphthylamin(1)		291,35	6–8	8–10	2,2–4,6
18.	Phenetol-[4-azo-4]naphthol(1)		292,33	10–12	4–6	7,2–9,5
19.	4′-Äthoxy-2,4-diamino-3-methyl-azobenzol		270,33			
20.	4′-Äthoxy-2,4-diamino-6-methyl-azobenzol		270,33			
21.	4′-Äthoxy-2′-methyl-2,4-diamino-azobenzol		270,33			
22.	4′-Äthoxy-2′,6′-dimethyl-2,4-diamino-azobenzol		284,36			
23.	4′-Äthoxy-2′-brom-2,4-diamino-azobenzol		335,21			
24.	4′-Äthoxy-2′,6′-dibrom-2,4-diamino-azobenzol		414,12			
25.	4′-Oxy-3′,5′-dibrom-2,4-diamino-azobenzol		386,07			
26.	4′-Äthoxy-2,4-diamino-5-brom-azobenzol		335,21			
27.	4′-Acetoxy-2,4-diamino-azobenzol		270,29			
28.	4′-Phenoxy-2,4-diamino-azobenzol		304,34			
29.	4′-Äthoxy-2,4-diamino-3,5-dibromazobenzol		414,12			
30.	4′-Äthoxy-2,4-diamino-3,5-dimethyl-azobenzol		284,36			

(Fortsetzung).

Verwendbarkeit									
Acidi- u. Alkalimetrie			Oxydimetrie						
Farbe		Normalität der Maßlösung	empfindlich und reversibel in				Farbe		
			%iger HCl		%iger H_2SO_4		oxydiert	reduziert nach Oxydation mit	
sauer	alkalisch		Ce····	BrO_3'	Ce····	BrO_3'		Ce····	BrO_3'
6.		7.	8.				9.		
violett	gelb	×	schwach reversibel 1–10	irreversibel	schwach reversibel 1–30	irreversibel	schwach gelb	violettrot*	—
		××	irreversibel	irreversibel	schwach reversibel 20–50	irreversibel	schwach gelb	violettrot*	
gelb	zwiebelrot	0,02–0,10	reversibel	reversibel	reversibel	reversibel	schwach gelb	zwiebelrot	himbeerrot
		××	irreversibel	irreversibel	irreversibel	irreversibel	—	—	—
		××	irreversibel	irreversibel	irreversibel	irreversibel	—	—	—
		××	irreversibel	irreversibel	irreversibel	irreversibel	—	—	—
		××	irreversibel	irreversibel	irreversibel	irreversibel	—	—	—
		×××	irreversibel	irreversibel	irreversibel	irreversibel	—	—	—
		××	irreversibel	irreversibel	irreversibel	irreversibel	—	—	—
		××	reversibel	reversibel	reversibel	reversibel	schwach gelb	zwiebelrot	himbeerrot
			reversibel	reversibel	reversibel	reversibel	schwach gelb	zwiebelrot	himbeerrot
			reversibel	unbrauchbar	reversibel	unbrauchbar	schwach gelb	zwiebelrot	—
		××	reversibel	unbrauchbar	reversibel	unbrauchbar	schwach gelb	zwiebelrot	—
		0,02–0,10	reversibel	unbrauchbar	reversibel	unbrauchbar	schwach gelb	zwiebelrot	—

× Weniger geeignet
×× Nicht zu empfehlen

* wird ausgeflockt

Tabelle 1 (Fortsetzung).

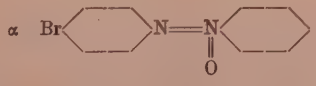
Nr.	Verwendbarkeit in der Argentometrie mit norm. Lösungen zur Dest. von				Farbe in											
					1	5	10	20	30	1	5	10	20	30	40	50
	Ce′	Br′	J′	CNS′	%iger HCl					%iger H_2SO_4						
	10.				11.											
17.			0,01–0,1	0,1												
18.					zunehmend violett →					zunehmend violett →						
19.			0,01–0,1	0,1												
20.																
21.																
22.			0,01–0,1													
23.																
24.																
25.																
26.			0,01–0,1	0,1												
27.																
28.			0,01–0,1	0,1												
29.			0,01–0,1	0,1												
30.			0,01–0,1	0,1												

Die dritte Bedingung der Brauchbarkeit der Indikatoren ist die entsprechend gewählte Säurekonzentration. Diese Bedingung bezieht sich nicht nur auf die Bromatometrie, sondern auch auf die Cerimetrie. Bei zu hoch gewählter Säurekonzentration werden manche der untersuchten Azofarbstoffe wahrscheinlich infolge der durch die Substitution bedingten Auflockerung der Ringe irreversibel zerstört. Anderseits bedürfen manche Oxydationsvorgänge eine recht hohe Säurekonzentration. In solchen Fällen sind jene Farbstoffe, welche irreversibel oxydiert werden, unbrauchbar. Deshalb können z. B. die Farbstoffe 20, 21, 22, 23, 24, 25 als reversible Redoxindikatoren in der Bromatometrie nicht verwendet werden, obwohl die Konstitution dies erlauben würde. Der Farbstoff 16 (4′-Äthoxy-2,4-diamino-3-oxyazobenzol) erwies sich in der Bromatometrie und in der Cerimetrie als besonders empfindlich. Er ist eben wegen dieser besonderen Empfindlichkeit mit Vorsicht zu verwenden.

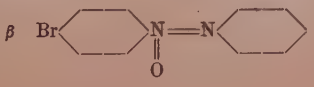
Die Substitution durch die Alkoxyl-Gruppe an der Stelle 2′, wahrscheinlich auch an der Stelle 6′ verleiht dem Farbstoff eine geringe Reversibilität in der Cerimetrie (Farbstoff 8). Ebenso zeigen eine geringe Reversibilität in der Cerimetrie die Farbstoffe 10, 12, 14, 17, 18 (4′-Äthoxy-4-aminoazobenzol, bzw. 4′-Äthoxy-4-oxyazobenzol, 4′-Äthoxy-2,4-dioxyazobenzol, Phenetolazonaphthylamin bzw. p-Phenetolazonaphthol). Farbstoffe, die in der Cerimetrie gut verwendbar sind, die aber eben durch ihre leichte Bromierbarkeit in der Bromatometrie sich als unbrauchbar erwiesen haben, sind die mit 28, dann mit 17 bzw. 18 bezeichneten Farbstoffe.

Die Bedingungen der Anwendbarkeit, der untersuchten Azofarbstoffe als reversible Redoxindikatoren in der Permanganometrie stimmen mit denen der Cerimetrie ganz überein.

Die Frage, welche Azoxyverbindung sich bei dem oxydativen Entfärben des p-Äthoxychrysoidins bildet, wurde ebenfalls gründlich erforscht. Nach Angelis Untersuchungen entstehen bei der oxydativen Einwirkung von H_2O_2 auf Bromazobenzol 2 isomere Azoxyverbindungen. Dem einen, mit α bezeichneten Bromazoxybenzol mit dem Schmelzpunkt 73°, kann die folgende Formel zugeteilt werden:



Diese Verbindung ist gegenüber Brom indifferent, im Gegensatz zu dem leicht bromierbaren β-Bromazoxybenzol mit dem Schmelzpunkt 92°, welchem folgende mit β bezeichnete Strukturformel zukommt:

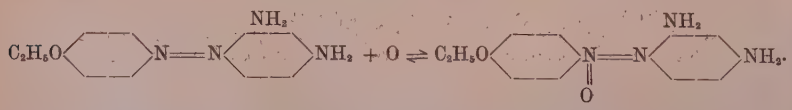


Da das symmetrische Azobenzol leicht bromiert werden kann, wird die Formulierung des ebenfalls leicht bromierbaren β-Bromazoxybenzols um so mehr als richtig betrachtet, als die eine Hälfte dieser Verbindung, mit der des bromierbaren symmetrischen Azobenzols identisch ist. – Das p-Äthoxychrysoidin ist in seinem Aufbau asymmetrisch. Wir haben gezeigt (s. oben), daß nur der die Aminogruppen tragende Benzolring bromierbar ist. Dies war zu erwarten, da das bekanntlich nicht bromierbare p-Acetylphenetidin dem äthoxy-tragenden Ring ähnlich aufgebaut ist.

Beim Oxydieren des p-Äthoxychrysoidins mittels Cerilösung kann die α- oder β-Azoxyverbindung entstehen. Welche von beiden tatsächlich entsteht, wurde auf Grund der Annahme von Angeli geprüft, daß nur die β-Verbindung Brom aufnimmt, die α-Verbindung aber nicht.

300 ml 1%ige Schwefelsäure wurden mit 10 Tropfen einer 0,2%igen alkoholischen p-Äthoxychrysoidinlösung versetzt. Hierauf fügte man der roten Lösung so viel 0,05n Cerisulfatlösung tropfenweise zu, daß die Lösung eine leicht gelbe Farbe annahm. Die Flüssigkeit wurde nun halbiert. In die eine Hälfte der Lösung gab man 2–3 Tropfen verdünntes, etwa 0,05 n Bromwasser und reduzierte beide Lösungen ohne zu warten mit etwa 0,1 n l-Ascorbinsäure-Lösung. In der nicht bromierten Lösung kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. In der bromierten Lösung ist eine starke Vertiefung der Farbe wahrzunehmen. (Die erste Lösung ist zwiebelrot, die zweite hat eine himbeerrote Farbe.) Aus diesem Versuch ergibt sich, daß entweder die β-Verbindung allein, oder ein Gemisch der α- und β-Verbindung entstanden ist. Wenn wir nun die himbeerrote Lösung einer zweiten Oxydation mittels Cerisulfats unterwerfen, die Lösung wieder halbieren, die eine Hälfte behutsam bromieren, dann beide Lösungen mit Ascorbinsäure reduzieren, so nehmen beide Lösungen die gleiche himbeerrote Farbe an. Eher wird die bromierte Lösung etwas blasser, was darauf hinweist, daß die zweite Bromierung schon eine leichte Zerstörung des Farbstoffes herbeigeführt hat. Mit diesen Versuchen glauben wir bewiesen zu haben, daß unser Indikator, das p-Äthoxychrysoidin, beim Oxydieren mittels Cerilösung zum größten Teil in die β-Azoxyverbindung umgewandelt wird.

Die Umwandlung kann also folgendermaßen ausgedrückt werden:



Hätten wir nämlich ein Gemisch der α- und β-Azoxyverbindungen erhalten, so müßten wir nach dem zweiten Bromieren und Reduzieren eine weitere Vertiefung der Farbe wahrnehmen. Es ist schwer zu denken, daß ein Unterschied in der Reduzierbarkeit der durch dieselbe Behandlung hergestellten α- und β-Azoxyverbindungen besteht.

Tabelle 2.

Alkali- und Acidimetrie.

Das Volumen der austitrierten Lösung beträgt etwa 50 ml.
Indikatormenge: 1 Tropfen 0,2%ige alkoholische Lösung.

Normalität der titrierten Lösung	Art	ml	Titriert wurde in Gegenwart von	Verbrauchte Anzahl ml 0,1 n HCl	Verbrauchte Anzahl ml 0,02 n H_2SO_4	Angewendeter Indikator; Farbstoff Nr. (*F. N.*) mit dem Umwandlungsintervall (U.I.)	Farbänderung	Bemerkungen
0,1	NaOH	1,00	—	1,01 1,01		*F. N. 3.* 4'-Oxy-2,4-diaminoazobenzol U.I. $p_H = 3{,}4–5{,}4$	scharf	Mit gleichem Resultat war zu gebrauchen *F. N. 4.* 4'-Oxy-3'-methyl-2,4-diamino-azobenzol. U.I. $p_H = 3{,}8–5{,}8$.
		10,00		9,99 10,02				
		20,00		19,98 20,00				
		1,00	0,5 g H_3BO_3	1,00 1,00			scharf	
		10,00		10,02 10,00				
		20,00		20,00 19,98				
0,02		1,00	—		1,00 1,01		scharf	
		5,00			5,00 4,98			
		10,00			10,01 10,02			
		1,00	0,2 g H_3BO_3		1,02 1,00		scharf	
		5,00			4,99 5,01			
		10,00			9,98 10,00			
0,1	NaOH	1,00	—	0,99 1,00		*F. N. 5.* 4'-Methoxy-2,4-diamino-azobenzol U.I. $p_H = 4{,}4–6{,}4$	scharf	Mit gleichem Resultat waren zu gebrauchen: Methylrot, U.I. $p_H = 4{,}4–6{,}2$; *F. N. 6.* 4'-Methoxy-2,4-diamino-5-methylazobenzol, U.I. $p_H = 4{,}9–6{,}7$; *F. N. 7.* 4'-Äthoxy-2,4-diamino-5-methylazobenzol, U.I. $p_H = 4{,}8–6{,}6$
		10,00		10,01 9,99				
		20,00		20,02 20,00				
		1,00	0,5 g H_3BO_3	1,00 1,00			scharf	
		10,00		9,99 10,00				
		20,00		20,00 20,00				

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Normalität der titrierten Lösung	Art	ml	Filtriert wurde in Gegenwart von	Verbrauchte Anzahl ml: 0,1 n HCl	Verbrauchte Anzahl ml: 0,02 n H_2SO_4	Angewendeter Indikator; Farbstoff Nr. (*F. N.*) mit dem Umwandlungsintervall (U.I.)	Farbänderung	Bemerkungen
0,02	NaOH	1,00			1,02	*F.N. 5.* 4'-Methoxy-2,4-diamino-azobenzol U.I. p_H = 4,4–6,4	Vor dem Endpunkt ausgekocht scharf	Mit gleichem Resultat waren zu gebrauchen: Methylrot, U.I. p_H = 4,4-6,2; *F.N. 6.* 4'-Methoxy-2,4-diamino-5-methylazobenzol, U.I. p_H = 4,9–6,7; *F.N. 7.* 4'-Äthoxy-2,4-diamino-5-methylazobenzol, U.I. p_H = 4,8–6,6
					1,01			
		5,00			5,01			
					4,98			
		10,00			10,03			
					10,00			
		1,00	0,2 g H_3BO_3		1,02		scharf	
					1,00			
		5,00			4,98			
					5,00			
		10,00			10,02			
					10,03			
0,1	NaOH	1,00		1,00		*F.N. 12.* 4'-Äthoxy-4-oxyazobenzol U.I. p_H = 6,0–8,0	scharf	Mit gleichem Resultat war zu gebrauchen Phenolphthalein U.I. p_H = 8,2–10
				0,98				
		10,00		9,98				
				10,01				
		20,00		19,97				
				20,00				
0,1	NaOH	1,00		0,98		*F.N. 14.* 4'-Äthoxy-2,4-dioxyazobenzol. U.I. p_H = 7,0–9,0	scharf	
				1,00				
		10,00		9,97				
				10,00				
		20,00		19,96				
				20,01				
0,1	NaOH	1,00		1,01		*F.N. 17.* Phenetol-[4-azo-4]-naphthylamin (1) U.I. p_H = 2,2-4	etwas verzögert	Mit gleichem Resultat war zu gebrauchen Methylorange U.I. 3–4,4
				0,98				
		10,00		9,98				
				10,02				
		20,00		19,98				
				20,02				
		1,00	0,5 g H_3BO_3	1,00				
				1,03				
		10,00		9,98				
				10,02				
		20,00		20,00				
				20,02				

Der Farbunterschied war weniger ausgeprägt bei Anwendung der Farbstoffe 2 (4'-Methyl-2,4.diamino-azobenzol. U.I. p_H = 4,2–6,2) und 8 (2'-Methoxy-2,4-diamino-azobenzol. U. I. p_H = 4,2–6,0).

Tabelle 3.

Cerimetrie.

Das Volumen der austitrierten Lösung beträgt etwa 40 ml. – Säuremenge: 10 ml 10%ige H_2SO_4. – Indikatormenge: 1 Tropfen 0,2%ige alkoholische Lösung.

Normalität der titrierten Lösung	Art	ml	Verbrauchte Anzahl ml 0,005 n $Ce^{\cdots}$-Lösung	Angewendeter Indikator Farbstoff Nr. (*F.N.*)	Indikatorkorrektur ml 0,005 n $Ce^{\cdots}$-Lösung
0,005	$(NH_4)_2\,Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$-Lösung	1,00	1,02 1,01	*F.N. 3* 4′-Oxy-2,4-diaminoazobenzol	—0,05
		5,00	4,99 5,01		
		10,00	10,02 10,00		
		1,00	1,00 1,02	*F.N. 4* 4′-Oxy-3′-methyl-2,4-diaminoazobenzol	—0,05
		5,00	5,00 5,01		
		10,00	9,98 10,00		
		1,00	1,00 1,02	*F.N. 5* 4′-Methoxy-2,4-diaminoazobenzol	—0,06
		5,00	4,99 5,02		
		10,00	10,02 10,00		
		1,00	0,98 1,01	*F.N. 6* 4′-Methoxy-2,4-diamino-5-methylazobenzol	—0,06
		5,00	5,00 4,97		
		10,00	10,02 9,98		
		1,00	1,02 1,00	*F.N. 7* 4′-Äthoxy-2,4-diamino-5-methylazobenzol	—0,06
		5,00	5,02 5,00		
		10,00	9,97 10,00		
		1,00	0,99 1,00	*F.N. 11* 4′-Äthoxy-4-dimethylaminoazobenzol	—0,03
		5,00	4,98 5,00		
		10,00	9,98 10,01		

Tabelle 4.

Bromatometrie.

Das Volumen der austitrierten Lösung beträgt etwa 40 ml. – Säuremenge: 10 ml 10%ige HCl. – KBr: 0,2 g. – Indikatormenge: 1 Tropfen 0,2%ige alkohol. Lösung.

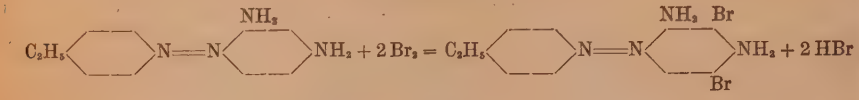
Normalität der titrierten Lösung	Art	ml	Verbrauchte Anzahl ml 0,01 n $KBrO_3$-Lösung	Angewendeter Indikator Farbstoff Nr. (*F.N.*)	Indikatorkorrektur ml 0,005 n $Ce^{\cdots\cdot}$-Lösung
0,01	l-Ascorbinsäure	1,00	1,00 1,01	*F.N. 3* 4′-Oxy-2,4-diamino-azobenzol	—0,06
		5,00	4,99 5,01		
		10,00	10,01 10,02		
		1,00	1,00 1,02	*F.N. 4* 4′-Oxy-3′-methyl-2,4-diaminoazobenzol	—0,06
		5,00	5,02 5,00		
		10,00	9,99 10,02		
		1,00	1,02 1,00	*F.N. 5* 4′-Methoxy-2,4-diamino-azobenzol	—0,08
		5,00	4,98 5,00		
		10,00	10,02 10,01		
		1,00	1,00 1,00	*F.N. 6* 4′-Methoxy-2,4-diamino-5-methylazobenzol	—0,08
		5,00	5,01 4,98		
		10,00	9,98 10,00		
		1,00	1,02 1,02	*F.N. 7* 4′-Äthoxy-2,4-diamino-5-methylazobenzol	—0,08
		5,00	4,98 5,00		
		10,00	10,00 10,02		
		1,00	1,00 1,01	*F.N. 11* 4′-Äthoxy-4-dimethyl-aminoazobenzol	—0,05
		5,00	5,02 5,01		
		10,00	10,00 9,98		

Tabelle 5.

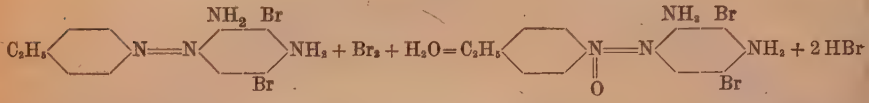
Argentometrie.

Normalität der titrierten Lösung	Art	ml	Verbrauchte Anzahl ml $AgNO_3$-Lösung 0,1 n	Verbrauchte Anzahl ml $AgNO_3$-Lösung 0,01	pH der Lösung	Menge der austitrierten Lösung	Menge der 0,2-%igen alkohol. Indikatorlösung	Angewendeter Indikator Farbstoff Nr. (*F.N.*)	Bemerkungen
0,01	KJ-Lösung	1,00		1,02 1,01	Gegen den angewendeten Indikator schwach alkalisch	50–100 ml	3–4 Tropfen	*F.N. 3* 4'-Oxy-2,4-diaminoazobenzol	Die Titration ist besonders zur Jodid-Bestimmung geeignet; in Gegenwart von Chlorid und Bromid unbrauchbar
		5,00		5,02 5,02					
		10,00		10,03 10,02					
0,1		1,00	1,01 1,02			200–300 ml	6–10 Tropfen		
		5,00	5,03 5,02						
		10,00	10,00 10,02						
0,1	KCNS-Lösung	1,00	1,02 1,02			200–300 ml			
		5,00	5,01 5,02						
		10,00	10,02 10,02						
0,01	KJ-Lösung	1,00		1,02 1,02		50–100 ml	3–4 Tropfen	*F.N. 4* 4'-Oxy-3'-methyl-2,4-diaminoazobenzol	
		5,00		5,01 5.02					
		10,00		10,02 10,01					
0,1		1,00	1,01 1,02			200–300 ml	6–10 Tropfen		
		5,00	5,02 5,00						
		10,00	10,02 10,01						
0,1	KCNS-Lösung	1,00	1,02 1,02			200–300 ml			
		5,00	5,00 5,02						
		10,00	10,02 10,00						

Die in der Bromatometrie sich abspielenden Reaktionen können demgemäß folgendermaßen veranschaulicht werden:



und



Wir nehmen vorläufig per analogiam an, daß die Redoxindikatoren der Azofarbstoffreihe von ähnlicher Konstitution in der Oxydimetrie die gleichen Umwandlungen durchmachen.

Azofarbstoffe als Adsorptions- bzw. Desorptionsindikatoren.

Von den untersuchten Azofarbstoffen sind im allgemeinen diejenigen als Adsorptions- bzw. Desorptionsindikatoren in der argentometrischen Jodid-(evtl. Rhodanid-)Bestimmung mittels 0,1 n bzw. 0,01 n $AgNO_3$-Lösung brauchbar, die einen ausgeprägt basischen Charakter haben, und als Säure-Base-Indikatoren genügend empfindlich sind. Solche Indikatoren sind die Farbstoffe 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 17, 19, 22, 26, 28, 29, 30. Es ist merkwürdig, daß die Bedingungen nicht immer mit der Eignung als Redoxindikatoren übereinstimmen. Der Farbstoff 8 besitzt z. B. die CH_3O-Gruppe an der 2′-Stelle, der Farbstoff 2 besitzt keine CH_3O-Gruppe, sondern nur eine CH_3-Gruppe an der 4′-Stelle. Es müssen noch weitere Versuche angestellt werden, um diese Verhältnisse zu klären. Die Farbstoffe 3, 4, 5, 6, 7, 19 entsprechen allen aufgestellten Bedingungen; sie können mit Recht als „multiforme" Indikatoren bezeichnet werden.

Zum Schluß haben wir einige von den neuen Indikatoren praktisch erprobt. Die diesbezüglichen Messungen sind in den Tabellen 2, 3, 4 und 5 zusammengestellt. In Tabelle 2 sind die alkalimetrischen Messungen auch in Gegenwart von Borsäure zusammengefaßt. Tabelle 3 enthält die Resultate der cerimetrischen Eisenbestimmungen, Tabelle 4 faßt die Ascorbinsäurebestimmungen zusammen. Tabelle 5 enthält die Resultate der Jodid- und Rhodanidmessungen, bei denen die Indikatoren als Desorptionsindikatoren verwendet werden. Die Verwendung der Indikatoren zur Silberbestimmung wird in einer späteren Arbeit behandelt.

Literatur.

[1] Diese Z. **115**, 185 (1939). – [2] Pharm. Zentralhalle **79**, 765 (1938); **82**, 1 (1941); diese Z. **121**, 17, 21, 258 (1941); **126**, 253 (1944); Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1548 (1942); Mikrochemie u. Mikrochim. Acta **29**, 178 (1941). – [3] Diese Z. **32**, 415 (1893). – [4] Unveröffentlichte Arbeit von L. W. Winkler.

Beiträge zu gravimetrischen und elektroanalytischen Bestimmungen.

(Nachlese.)

Von

WILHELM BÖTTGER.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 2. März 1948.)

Die nachstehenden Mitteilungen sind aus Untersuchungen hervorgegangen, die ich als beratender und unabhängiger Mitarbeiter der Firma Riedel-de Haen A.-G. in Seelze seit meiner Übersiedlung nach Hannover (kurz nach Aufgabe meiner Tätigkeit an der Universität Leipzig) ausgeführt habe. Es wurde damals von dem Leiter eines chemischen Hochschulinstituts die Frage aufgeworfen, ob es nicht möglich sei, für Forschungs- und unterrichtliche Zwecke Standardlösungen in konzentrierter Form mit einem bestimmten Gehalt an einem Bestandteil anzufertigen, deren Verwendung sich so gestalten sollte, daß der Inhalt je einer Flasche mit 10,00, 20,00 bzw. 50,00 g an dem betreffenden Bestandteil auf 1000,0, 2000,0 bzw. 5000,0 ml aufgefüllt werden sollte, um eine Lösung zu ergeben, die in einem ml 10,00 $\pm$ 0,02 mg enthalten würde[1]. Dabei müssen für die Gewährleistung des richtigen Gehalts in erster Linie zwei Bedingungen erfüllt sein: Es muß von Stoffen ausgegangen werden, welche andere, im besonderen die nächstverwandten Ionen, nur in einer eine bestimmte Grenze nicht überschreitenden Menge enthalten. Und die Bestimmung des Bestandteils, dessen Gehalt zu gewährleisten ist, muß bei der Herstellung mit entsprechender Genauigkeit ausgeführt werden können. Um dies zu ermöglichen, muß mit hinreichend großen Auswaagen gearbeitet werden, damit die auf die technischen Manipulationen (das Wägen, Abmessen usw.) entfallenden Teilfehler nur einen vernachlässigbaren Einfluß auf das Ergebnis haben. Außerdem müssen die einer bestimmten Methode bei der üblichen Ausführung anhaftenden methodischen Fehler durch Ausführung einer Restbestimmung oder auf andere geeignete Weise so weit eliminiert werden, wie es nur immer erreichbar ist. Nur dann werden die Standardlösungen dem Zweck entsprechen können, für den sie u. a. gedacht sind, daß nämlich mit ihrer Hilfe eine Entscheidung über die Brauch-

[1] Vgl. hierzu die Schrift über „Herstellung, Einstellung und Verwendung von *Fixanal-Standardlösungen* für quantitativ-analytische Zwecke" von Dr. W. BÖTTGER, Seelze 1940.

barkeit eines neuen Reagenses für die quantitative (gravimetrische od volumetrische) Bestimmung eines Bestandteiles getroffen werden kan

Bei der Auswahl der geeigneten Methoden sind in manchen Fällen Ei fahrungen gewonnen worden, die auch für andere von Interesse sein dürften so daß ihre Mitteilung in dem Heft der „Zeitschrift für Analytische Chemie" das dem huldigenden Gedenken der Begründung des Laboratoriums Fresenius vor 100 Jahren gewidmet ist, berechtigt erscheint.

1. *Über die Bestimmung des Aluminiums* durch Fällen als Hydroxyd und Wägen als Al_2O_3 ist so viel gearbeitet und geschrieben worden, daß es kaum möglich erscheint, dazu etwas Neues zu sagen. Entgegen dieser Erwartung ist dies doch der Fall. Man erhält bei der Fällung mit Hexamin (Hexamethylentetramin), die von Prof Rây[1] sowie von demselben Autor und A. K. Chattopadhya[2] bearbeitet worden ist, einen besonders gut filtrier- und auswaschbaren Niederschlag, wenn gewisse Bedingungen für die Einhaltung einer geeigneten Säurestufe befolgt werden. Die Anwendung dieses Reagenses für qualitativ-analytische Arbeiten an Stelle von Ammoniak ist besonders von Walter Lohrer[3] in den Vordergrund gestellt worden, weil nach der von diesem Verfasser angegebenen Arbeitsweise das Mitausfallen von kleinen Mengen der zweiwertigen Ionen ($Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ bzw. $Zn^{\cdot\cdot}$) mit den Hydroxyden von Al, Fe^{III}, Cr^{III}, leichter vermieden werden könne. Durch vergleichende Versuche bei Ausführung der Fällung mit Ammoniak bzw. Hexamin durch Herrn Dr. W. Poethke-Leipzig, mit welchem ich über diese Frage in Verbindung stehe, sind diese günstigen Ergebnisse zwar nicht in vollem Umfange bestätigt worden, worüber gesondert nach weiterer Klärung dieser Frage berichtet werden wird. Es ist jedoch bei diesen Versuchen erkannt worden, auf welche Weise eine glatte und vollständige Fällung mit ausgezeichneter Filtrierbarkeit des erhaltenen Niederschlags erreicht wird. Das von Poethke befolgte Vorgehen ist deshalb von mir für die Fällung des Al für gravimetrische Zwecke übernommen worden.

Es wird dabei folgendermaßen verfahren: Die eingewogene Lösung von Aluminiumchlorid (mit etwas HCl), die so viel Al enthält, daß etwa 1 g Al_2O_3 zur Auswaage gelangt, wird unter Zugabe von 20 g NH_4NO_3 nach Verdünnen auf etwa 600 ml mit etwa 10%iger Lösung von Ammoniumcarbonat (zunächst schnell, im späteren Verlauf immer langsamer tropfenweise) versetzt, bis die entstehende Trübung nur langsam, aber doch noch völlig verschwindet. Man geht am besten so weit, daß blaues Lackmuspapier noch gerötet wird, Methylrotpapier dagegen bereits eine Gelbfärbung annimmt. (Eine bleibende geringfügige Trübung bringt übrigens einen Nachteil nicht mit sich.) Dann werden 50 ml einer 10%igen Hexaminlösung, die mit so

[1] Rây, P.: Diese Z. 86, 13 (1931).

[2] Rây, P. u. A. K. Chattopadhya: Z. anorg. Chem. 169, 99 (1928); vgl. diese Z. 78, 133 (1929).

[3] Lohrer, W.: Diese Z. 124, 1 (1942).

el HCl versetzt worden ist, daß sie gegen Methylgelb eben sauer reagiert, kleinen Anteilen zugegeben. Es entsteht alsbald bei gutem Durchmischen ne durch die ganze Flüssigkeit verteilte Trübung. Erst dann wird mit dem chitzen über einem Drahtnetz begonnen und die Temperatur unter bis- eiligem Umrühren bis zum Sieden gesteigert, wobei es zu einer sich leicht osetzenden Abscheidung kommt. Man erhält den Inhalt des Becherglases nige (5–10) Minuten in der Nähe des Siedepunktes und kann alsbald mit em Filtrieren durch ein Schwarzbandfilter beginnen, nachdem man noch viel Ammoniumcarbonatlösung zugegeben hat, daß Lackmuspapier eben gebläut wird. Je nach der Menge des Niederschlags benutzt man mehrere und zwar für die oben angegebene Menge von Al_2O_3 drei) Filter von 15 cm Durchmesser, die in Trichter eingesetzt werden, die mit einer am Übergang zu dem verengten Ablaufrohr angebrachten Erweiterung versehen sind. Zunächst wird von dem sich sehr rasch absetzenden Niederschlag abgegossen und dieser alsdann mit heißer 0,5 n (etwa 4%iger) Lösung von NH_4NO_3 auf das (die) Filter gebracht. Das Auswaschen mit NH_4NO_3-Lösung wird fortgesetzt, bis in der ablaufenden Waschflüssigkeit Chlor-Ion nicht mehr nachweisbar ist. Die Filtration und auch das Auswaschen geht viel rascher vor sich, als bei einer mit Ammoniak erhaltenen Fällung. Der (die) Trichter wird (werden) in einen auf 80 Grad eingestellten Trockenschrank gebracht und darin belassen, bis die entstandenen Klümpchen noch nicht hornartige Beschaffenheit angenommen haben und leicht vom Papier abgelöst werden können. Im späteren Stadium des Trocknens kann die Temperatur auf 100 Grad gesteigert werden.

Der getrocknete Inhalt des Filters wird mit den bekannten Vorsichtsmaßnahmen über farbigem Glanzpapier möglichst weitgehend vom Filter abgelöst und das Filter mit einer gut geschliffenen Schere in kleine Streifen zerschnitten. Diese werden in einem gewogenen Tiegel, dessen Boden mit einer Gebläseflamme von mäßiger Größe leicht bestrichen wird, rasch verbrannt. Etwa noch vorhandene dunkle Teilchen werden durch Abrauchen mit einigen Tropfen konz. HNO_3 und darauffolgendes Glühen verbrannt. Das abgelöste Al-hydroxyd wird in den Tiegel übergeführt und zunächst *ganz gelinde* unter Auflegen eines Uhrglases erhitzt, bis eine Abgabe von Wasserdampf bzw. Ammoniumsalz nicht mehr bemerkbar ist, und dann allmählich (am besten in einem elektr. Ofen) unter *langsamer* Steigerung der Temperatur (besonders behutsam in den ersten Stadien) dann rascher, bis auf 900 Grad gesteigert und schließlich mehrere Stunden geglüht. Das starke Glühen wird noch 2–3mal (und zwar immer etwa 2 Stunden lang) wiederholt, bis Konstanz des Gewichts erreicht ist. Beim Wägen ist zu beachten, daß der Tiegel bedeckt wird und die Gewichte vor der Entnahme des Tiegels aus dem Exsiccator auf die Wagschale gesetzt werden, so daß die Wägung nur 1–2 Minuten in Anspruch nimmt und einer merklichen Gewichtszunahme durch Aufnahme von Feuchtigkeit vorgebeugt wird.

Man verdampft Filtrat + Waschwasser auf ein kleines Volumen, zerstört die Ammoniumsalze und das Hexamin durch konz. HNO_3 + HCl, nimmt den bleibenden Rest mit wenig Wasser auf und prüft die (nötigenfalls filtrierte) Lösung nach Zugabe von Ammoniumcarbonatlösung und Erhitzen auf Vollständigkeit der Abscheidung des Aluminiums. Eine eintretende Abscheidung wird auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen und als Al_2O_3 zur Wägung gebracht.

Es werden auf diese Weise sehr gut übereinstimmende Werte erhalten, während dies nicht der Fall ist, wenn die Fällung aus einer mit NH_4Cl (statt mit NH_4NO_3) versetzten Lösung vorgenommen wird. Die Beschaffenheit der Fällung ist aber die gleiche, nämlich *nicht schleimig*, wie bei der Fällung mit Ammoniak, sondern von grießartigem Charakter, so daß die Annahme naheliegt, daß ein Niederschlag von anderer Zusammensetzung, nämlich nicht $Al(OH)_3$, sondern vielleicht eine Mischung von Hydroxyd und Oxysalz erhalten wird. Diese Auffassung wird auch dadurch bestätigt, daß ein in Gegenwart von NH_4Cl gewonnener Niederschlag nach dem Auswaschen mit NH_4NO_3-Lösung bis zum Verschwinden der Chloridreaktion und Auflösen in HNO_3 eine Lösung ergibt, die noch deutliche Chloridreaktion ergibt. Enthält ein ausgewaschener Niederschlag noch Oxychlorid, so besteht die Möglichkeit, daß $AlCl_3$ entweicht, und dann wird ein zu niedriges Ergebnis erhalten, oder bei unvollständiger Zersetzung des Oxychlorids infolge nicht hinreichenden Erhitzens (oder bei gröberer Beschaffenheit der Klümpchen) kann das Ergebnis zu hoch ausfallen. Dies entspricht den Beobachtungen, die bei Fällungen aus einer NH_4Cl enthaltenden Lösung gemacht worden sind.

Die Auffassung, daß die Hydrolyse des Al-Salzes bei der Fällung mit Hexamin einen Einfluß habe, ist schon von Rây ausgesprochen worden, der angibt, daß die Fällung als Hydroxyd nur bei Anwesenheit von Sulfat-Ion vollständig verlaufe, nicht aber bei der Abscheidung aus Chlorid- oder Nitratlösung, und dies auf die stärkere Hydrolyse des Sulfats und die Bildung von basischem Sulfat zurückführt. Diese Angabe ist natürlich dahin zu ergänzen, daß das Ausmaß der Hydrolyse vom p_H-Wert der Lösung vor Zugabe des Reagenses abhängt und daß demgemäß die Fällung auch in Abwesenheit von Sulfat, nämlich wenn von Chlorid bzw. Nitrat ausgegangen wird, in Übereinstimmung mit unseren Feststellungen vollständig erfolgt, sofern die Lösung durch Zugabe von Ammoniumcarbonat auf den erforderlichen p_H-Wert gebracht wird.

2. Die gravimetrische Bestimmung des *dreiwertigen Eisens* kann auf die gleiche Weise ausgeführt werden. Der beim Fällen mit Hexamin erhaltene Niederschlag ist besonders gut filtrierbar. Die Überführung in Fe_2O_3 muß jedoch mit besonderer Vorsicht vorgenommen werden, weil andernfalls mit der Möglichkeit zu rechnen ist, daß bei zu raschem Erhitzen auf eine höhere Temperatur explosionsartiges Zerspringen von größeren Klümpchen statt

findet, womit selbst beim Auflegen eines Deckels unkontrollierbare Verluste verbunden sein würden. Es hängt diese Erscheinung offenbar mit der Abgabe von Wasser bzw. gasförmiger Zersetzungsprodukte von eingeschlossenem oder chemisch gebundenem Hexamin[1] zusammen. Es erscheint mir daher bei höheren Ansprüchen an eine Eisenbestimmung richtiger, von der Ausführung quantitativer Fällungen von dreiwertigem Eisen mit Hexamin abzusehen und statt dessen die Fällung mit Ammoniumcarbonat aus der mit NH_4NO_3 versetzten Lösung vorzunehmen. Der so erhaltene Niederschlag ist ebenfalls gut filtrierbar; immerhin besteht hinsichtlich der Filtrierbarkeit ein Unterschied gegenüber einem durch Fällen mit Hexamin erhaltenen Niederschlag, der in dieser Beziehung eine günstigere Beschaffenheit besitzt. Zum Auswaschen verwendet man eine 0,2 n NH_4NO_3-Lösung. Für die weiteren Maßnahmen zur Überführung des Oxyhydrats in Fe_2O_3 kommt es darauf an, daß beim Trocknen nicht größere, steinharte Klümpchen entstehen.

Mechanische Verluste beim Ablösen des Oxyhydrats vom Filter sind sorgfältig zu vermeiden. Um die größeren Klümpchen zu zerteilen, werden die vor dem Verbrennen des Filters abgelösten Klümpchen zu der nach der Behandlung des Verbrennungsrückstands mit einigen Tropfen konz. HNO_3 verbleibenden Asche gegeben und der gesamte Inhalt des Tiegels vor stärkerem Erhitzen einer Behandlung mit einigen ml dest. Wasser unterworfen, bis sich die größeren Teilchen[2] mit einem gewogenen Glasstäbchen leicht zerdrücken lassen. Auf diese Weise gelingt die restlose Entfernung des Hydratwassers ohne merklichen Verlust an Fe_2O_3.

Auf eine Restbestimmung des Eisens im Filtrat und Waschwasser, wie auch auf eine Bestätigung der Anwesenheit von SiO_2 in dem zur Gewichtskonstanz gebrachten Fe_2O_3 nach den bekannten Regeln des quantitativen Arbeitens darf nicht verzichtet werden. Auf diese Weise lassen sich sehr

[1]) Daß eine mit Hexamin erhaltene Fällung eine *abweichende Zusammensetzung* hat und *nicht* ein *reines „Oxyhydrat"* ist, ergibt sich aus der Feststellung, daß sich ein mit Hexamin erhaltener Niederschlag beim Erhitzen ganz anders verhält wie eine mit Ammoniumcarbonat erhaltene Fällung. Im letzteren Falle bleiben die Klümpchen beim Erhitzen im elektrischen Ofen auf 400° bestehen, während die bei der Fällung mit Hexamin und nach Vortrocknen im elektrischen Ofen erhaltenen Klümpchen in ziemlich regelmäßig gestaltete blauschwarze Teilchen zerspringen, wobei selbst beim Bedecken des Tiegels ein Verlust kaum zu vermeiden ist. Diese Erscheinung bedarf noch der weiteren Aufklärung, im besonderen auch in der Beziehung, ob nicht auch beim Erhitzen einer mit Hexamin erhaltenen Fällung von Aluminiumsalz ähnliche Verhältnisse obwalten. Sie sind jedenfalls weniger ausgeschlossen, da wir nichts derartiges bemerkt haben, was möglicherweise darauf beruht, daß wir alle Manipulationen mit großer Vorsicht ausgeführt haben, um Verluste zu vermeiden. Dies wird noch weiter verfolgt werden.

[2]) Wie ich von Herrn Kollegen Geilmann vernommen habe, kann die störende Klümpchenbildung durch Vornahme der Fällung in Gegenwart von Filtrierpapierschleim in einfacherer Weise vermieden werden.

genaue Bestimmungen von Eisen als Fe_2O_3 ausführen. Es sind z. B. bei 3 Versuchen für die in 100 ml (bzw. der entsprechenden Gewichtsmenge) von einer konz. Lösung von $FeCl_3$ nach Fällen mit Ammoniumcarbonat die folgenden Werte gefunden worden: 9,8958, 9,8915 und 9,8968 i. M. 9,8947 g Fe.

3. *Bestimmung des Quecksilbers als HgS.* Eine, wie es scheint, bisher übersehene Feststellung ist mit Bezug auf die Bestimmung von Hg aus einer eine größere Menge HCl enthaltenden Lösung (die Lösung ist an HCl etwa 0,7 n) von $HgCl_2$ als HgS gemacht worden. Es ergaben sich im Vergleich mit der elektrolytischen Abscheidung des Hg an einer Hg-Elektrode (wovon weiter unten die Rede sein wird) und bei Einwaagen von reinstem $HgCl_2$ regelmäßig etwas zu hohe Werte, die auch nicht durch Behandlung des zur Gewichtskonstanz gebrachten HgS mit CS_2 zur Übereinstimmung mit dem Sollwert gebracht werden konnten. Dies führte unter Berücksichtigung von Erfahrungen, die von K. Druschke[1] vor längerer Zeit bei Ausarbeitung seiner Dissertation unter meiner Beratung über die Bestimmung von Hg als $Hg_3S_2Cl_2$ gemacht worden sind, zu der Annahme, daß bei einem größeren Gehalt an Chlor-Ion nicht reines HgS, sondern ein mit Quecksilbersulfochlorid verunreinigtes HgS ausfällt. Die Nachprüfung hat diese Annahme bestätigt. Dieser Fehlerquelle kann jedoch leicht Rechnung getragen werden. Das Hg-S wird, nachdem es in einem Filtertiegel gesammelt und zur Gewichtskonstanz gebracht worden ist, möglichst weitgehend in eine Schale übergeführt, mit etwa 2 n Lösung von Natriumcarbonat einige Zeit zum Kochen erhitzt und die im Filtrat enthaltene Menge von Chlorid nach Ansäuern (mit HNO_3) mit $AgNO_3$ gefällt und das AgCl gewogen. Die Menge des AgCl (a) wird auf die Gesamtmenge des HgS – es ist natürlich nicht möglich, das gesamte HgS aus dem Tiegel in die Schale überzuführen – umgerechnet (a′). Da der Unterschied der Mol-Gewichte von $Hg_3S_2Cl_2$ bzw. 3 HgS (736,86 und 698,01) 38,85 beträgt, und ein Mol $Hg_3S_2Cl_2$ zwei Mole AgCl = 286,67 g ergibt, so beträgt die Korrektur (△), die von der gewogenen Menge (A) des mit Sulfochlorid verunreinigten HgS in Abzug zu bringen ist: $\frac{a' \cdot 38{,}85}{286{,}67} = a' \cdot 0{,}135$ (log = 0,13200–1). Da sich das Mitausfallen von Schwefel durch Sättigen der Lösung, aus welcher die Abscheidung als HgS vorgenommen wird, mit CO_2 leicht vermeiden läßt, können auf diese Weise sehr genaue Bestimmungen von Hg als HgS aus Chloridlösung ausgeführt werden.

Weiterhin sind auch einige beachtenswerte Erfahrungen bei der elektroanalytischen Bestimmung einiger Kationen gewonnen worden, und zwar bei Abscheidungen an der *flüssigen Quecksilberkathode.*

[1] Druschke, K.: Einige Fälle von induzierten Reaktionen. Studien und Verhalten einer gemischten Fällung von Quecksilber- und Kadmiumsulfid und eine Methode zur Trennung des Quecksilbers als Quecksilbersulfochlorid von den nächsten verwandten Kationen, Dissertation Leipzig 1925/26.

4. Nach früheren Erfahrungen gelingt die *Abscheidung von Hg aus Quecksilber(II)-nitratlösungen* ohne Schwierigkeit, wenn es sich um Mengen von 100 bis 250 mg handelt. Wenn aber die Abscheidung von erheblich größeren Mengen (ohne entsprechende Vergrößerung des Volumens) versucht wird, so erhält man mit kleinen Badspannungen einen recht beträchtlichen Stromfluß. Aber es ist recht zeitraubend oder es gelingt überhaupt nicht, eine Menge von etwa 2 g Hg in angemessener Frist quantitativ abzuscheiden. Es hängt dies damit zusammen, daß an der Kathode mindestens im Anfangsstadium vorwiegend Reduktion zu Quecksilber(I)-Ion stattfindet, statt zu Metall. In dem Maße, wie Hg(I)-Ion durch die Bewegung der Flüssigkeit zur Anode gelangt, findet an der Anode wieder Aufoxydation zu Hg(II)-Ion statt. Diese Deutung ist zwar recht naheliegend, aber doch vielleicht nicht ganz überzeugend. Man kann sie indessen auf einfache Weise sichtbar machen. Wenn man nämlich eine kleine Menge (2 ml von 5 n) H_2SO_4 zusetzt, so tritt bald nach Beginn der Elektrolyse eine Trübung und fortschreitend eine starke Zunahme in Gestalt einer *voluminösen* Abscheidung ein, deren Menge im Laufe der Zeit wieder abnimmt, nämlich in dem Maße, wie die Entladung von Quecksilber(I)-Ionen zu Hg durch Zufuhr von Elektronen vor sich geht, bis schließlich wieder *vollständige Klärung* eintritt. Zur Sicherheit läßt man den Strom in einer Stärke von 2 A noch einige Zeit durch die Zelle fließen und unterbricht alsdann die Elektrolyse in der üblichen Weise[1].

Es mag hier noch darauf hingewiesen werden, daß das Arbeiten mit der Quecksilberkathode mit der gleichen Leichtigkeit und Sicherheit auszuführen ist wie mit starren Kathoden, sofern nur die dafür erprobten Anweisungen (und etwaige Verbesserungen) befolgt werden. – Alle Maßnahmen, wie Unterbrechen einer Elektrolyse, Waschen und Trocknen des Hg (bzw. Amalgams) und Wägen sind erneut aufs genaueste nachgeprüft worden, so daß ich diese Angabe ohne jede Einschränkung vertreten kann.

5. Bei der *elektrolytischen Abscheidung von Quecksilber* aus einer Lösung eines Chlorids führt die gleiche Maßnahme nicht zum Ziele. Es tritt vielmehr schon beim Einfüllen einer HCl enthaltenden Lösung von $HgCl_2$ eine Störung in Gestalt einer „Verschmutzung" der Oberfläche des Hg (offenbar infolge der Reaktion: $HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$) ein, die sich bis zum Ende der Elektrolyse störend bemerkbar macht. Dies unterbleibt jedoch, wenn an Stelle von Hg ein *0,5 bis 1% Ni* oder *Co* enthaltendes *Amalgam* verwendet wird. Zur $HgCl_2$-Lösung werden 0,2 ml 10 n H_2SO_4 sowie 10 ml Alkohol zugesetzt. Die Abscheidung wird mit 1,0–1,5–2 A vorgenommen und so

[1] Böttger, W.: „Physikalische Methoden der Analytischen Chemie", II. Teil, S. 99 und Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1824 (1909); vgl. diese Z. **48**, 763 (1909). Ergänzende Mitteilungen sind zu finden in der in Vorbereitung befindlichen II. Aufl., die voraussichtlich noch in diesem Jahre erscheinen wird.

lange fortgesetzt, bis an der Kathode reichliche H_2-Entwicklung stattfindet. Zur Vermeidung einer störenden Chlorentwicklung wird in dem Maße, wie diese sich (erkennbar durch Braunfärbung von KJ-Papier) bemerkbar macht, $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$-Lösung (ml-weise) zugesetzt. Die Dauer einer Abscheidung beträgt etwa $1^1/_2$ Stunden. Das Unterbrechen, Waschen und Trocknen geht glatt vonstatten und es wird ein Amalgam von ganz blanker Oberfläche erhalten. Auf eine Restbestimmung des nicht abgeschiedenen Quecksilbers mit H_2S darf nicht verzichtet werden, und es ist darauf zu achten, ob die Anode (infolge Chlorentwicklung) nicht an Gewicht verloren hat. Das gewogene HgS ist gegebenenfalls auf vollständige Flüchtigkeit zu prüfen. Ein etwa bleibender Rückstand wird in einer Mischung von konz. $HCl + HNO_3$ gelöst, und diese Lösung wird zu dem Filtrat von der Abscheidung des restlichen Hg als HgS gegeben, das nach Eindampfen auf ein kleines Volumen nochmals mit H_2S gesättigt wird. Ein nach längerem Stehen etwa eintretende Fällung ist abzufiltrieren und der beim Veraschen des Filters bleibende Rückstand auf H_2PtCl_6 zu verarbeiten und in K_2PtCl_6 überzuführen. (Andere Versuche, sich der Chlorentwicklung auf einfachere Weise zu entledigen, sind erfolglos gewesen.) Diese umständlichen Manipulationen sind aber nur vorzunehmen, wenn die Anode einen stärkeren Gewichtsverlust erfahren hat, um festzustellen, ob das Platin (wie anzunehmen) in der Lösung verblieben ist. In diesem Falle dürfte an der Menge des gefundenen Hg eine Korrektur nicht angebracht werden.

6. Besonders gut gelingen Abscheidungen von *Ni* und *Co* an der flüssigen Hg-Kathode aus Lösungen der Sulfate unter Zusatz von 0,5 bis 1 ml 5 n H_2SO_4. Es werden ganz saubere Amalgame, und zwar beim Kobalt in Gestalt größerer glänzender Krystalle, erhalten, beim Nickel ein Amalgam von mehrbreiiger Beschaffenheit. Das *Co-Amalgam* unterliegt *leichter* der *Oxydation*, die sich in Gestalt *schwarzer Pünktchen* an den herausragenden Krystallecken bemerkbar macht. Dies tritt jedoch erst nach einiger Zeit (etwa 1 Stunde) in *ganz geringem* Maße auf, so daß die Trocknung und Wägung nicht beeinflußt werden, und macht sich erst nach einigen Stunden durch eine Gewichtszunahme (um einige mg und durch zahlreichere und größere schwarze Punkte) deutlicher bemerkbar. *Nickelamalgam* unterliegt dagegen der *Oxydation* viel *weniger leicht*.

Bei der Elektrolyse einer *Kobalt*salzlösung tritt in den ersten Stadien von der Anode ausgehend eine *charakteristische Vertiefung* der roten Farbe ein. Dies kann durch Zugabe von 1 bis 2 g Hydrazinsulfat leicht verhindert bzw. beseitigt werden. Und die mit der Abscheidung einhergehende Abnahme der charakteristischen Kobaltfarbe geht alsdann schneller vonstatten. Wenn von den Chloriden ausgegangen wird, muß ein anodischer Depolarisator (Alkohol, Hydrazin oder Hydroxylamin) zur Behebung der störenden Chlorentwicklung zugesetzt werden.

Da die Abscheidung von Ni aus ammoniakalischer Lösung bequemer ausführbar ist, liegt kein Anlaß vor, Nickelabscheidungen an der Hg-Kathode vorzunehmen, sofern es nicht darauf ankommt, für einen bestimmten Zweck (vgl. unter 7) ein Nickelamalgam vorzubereiten. Anders liegt es beim Kobalt, bei welchem die Abscheidung an einer Netzelektrode immer zu erheblichen Überwerten führt, was bei größeren Mengen in zunehmendem Maße störend zur Geltung kommt. In diesem Falle ist darum der Hg-Kathode unbedingt der Vorzug zu geben.

Die elektrolytische Bestimmung des Eisens aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten *Eisen(II)-sulfat*lösung gelingt mit großer Sicherheit, wenn einige g Hydrazinsulfat als anodischer Depolarisator zugesetzt werden. Das Eisenamalgam unterliegt so wenig der Oxydation, daß erst nach längerer Zeit das Auftreten von schwarzen Pünktchen und eine merkbare Gewichtszunahme festzustellen sind, während dies nach längerem Stehen der Quecksilberkathode mit Eisenamalgam in ausgesprochener Weise der Fall ist. Die Anode erfährt zunächst nur eine geringfügige Gewichtsabnahme um wenige Zehntel mg.

Dreiwertiges Eisen ist vor der Elektrolyse mittels Hydrazinsulfats zu reduzieren, was mit einigen (2–5) g – je nach der Menge des Eisens – leicht gelingt. Um den Eisengehalt einer konzentrierten Lösung von *Eisenchlorid* zu ermitteln, wird das Chlorid zunächst durch Erhitzen mit 10 n H_2SO_4 in Sulfat übergeführt und das Eisen(III)-sulfat mittels Hydrazinsulfat zu Eisen(II)-sulfat reduziert. Die elektrolytische Abscheidung an der Hg-Kathode ist alsdann (evtl. unter Zusatz von 1 bis 2 g Hydrazinsulfat mit 1, 1,5 und 2 A vorzunehmen. Für 1 g Fe sind etwa 4 St bei mäßiger Rotation der Spiralanode erforderlich. Es ist dabei darauf zu achten, ob die *Anode* einen *Gewichtsverlust* erfahren hat und ob im Elektrat noch Platin enthalten ist. Andernfalls ist das Gewicht der Hg-Kathode um die Gewichtsabnahme der Anode zu verkleinern. Es ist bei einer auf diese Weise ausgeführten Eisenbestimmung auch darauf zu achten, ob die Anode durch Abscheidung von Mangan- oder Blei(IV)-oxyd eine Verfärbung angenommen hat. Für die Feststellung einer Gewichtsabnahme der Anode ist natürlich etwaiges Superoxyd von Mn bzw. Pb durch Lösen in einigen Tropfen verd. $H_2SO_4 + H_2O_2$ zu beseitigen. Auf eine Restbestimmung von Eisen im Elektrat sollte nicht verzichtet werden.

7. Für die Abscheidung größerer Mengen von *Zink* (etwa 1 g) aus einer Lösung von Zinksulfat an einer Hg-Kathode bietet *0,5–1%iges Ni-amalgam* entschiedene Vorteile. Wenn dabei *vor der Unterbrechung Natriumacetat* (etwa 3 g) zugesetzt wird, um die lösende Wirkung der zugesetzten bzw. entstandenen Säure einzuschränken, und der Strom nur kurze Zeit (1–2 Minuten) noch zur Wirkung gelangt, kann jedoch eine recht störende Veränderung des Amalgams eintreten. Dieses unterliegt dann viel leichter der

Oxydation, und beim Trocknen in der üblichen Weise (durch *mehrfaches Überleiten* von Luft während je 10 Minuten, um sich von der Konstanz des Gewichts zu überzeugen) kommt es zu einer weiter *fortschreitenden Abnahme* des Gewichts, was bei anderen Amalgamen nicht zu beobachten ist. In einem Falle, der mit größter Aufmerksamkeit durchgeführt wurde, zeigte sich ganz deutlich, daß die Innenseite des Elektrolysiergefäßes und die Außenseite des Rohrs, durch welches die Luft über das Amalgam geleitet wurde, mit einem dunklen Hauch bedeckt waren. Selbst die Finger der Hand, die von der aus dem Gefäß entweichenden Luft bespült wurden, zeigten einen spurenweisen Anflug eines dunklen feinen Staubs (offenbar von metallischem Zink oder Zinkoxyd), der mit der langsam strömenden Luft fortgeführt wird. Die Gesamtabnahme gegenüber der ersten Wägung belief sich in dem einen Falle, in welchem ein konstanter Endwert zu erreichen versucht wurde (nach 7maligem Überleiten von Luft mit einer Gesamtdauer von 95 Minuten) auf 36,7 mg. Dagegen wurde bei zwei Versuchen, bei welchen von einem Zusatz von *Na-acetat abgesehen* worden war, nach dem ersten Überleiten von Luft (10 Minuten) bei Wiederholung des Überleitens von Luft eine *weitere Abnahme des Gewichts nicht* beobachtet. Es trat also Konstanz ein und das Amalgam war von tadelloser Beschaffenheit. Es wurden bei diesen Versuchen 10,635 und 10,642 g Zn (bezogen auf das Gewicht, das 100,00 ml der Ausgangslösung entsprach) erhalten, wenn das Elektrat einer Restbestimmung (durch Fällen des der Abscheidung entgangenen Zinks als ZnS aus *ganz schwach* salzsaurer Lösung) unterworfen wurde. Bei den Restbestimmungen wurden in dem einen Falle 1,9, im anderen 2,0 mg ZnO neben den elektrolytisch gefundenen Werten: 1,0511 bzw. 1,0616 g Zn in 12,450 bzw. 12,462 g der Ausgangslösung von Zinksulfat gefunden.

Wie die *fortschreitende Abnahme* des Gewichts bei mehrfach wiederholtem Überleiten von Luft über das Amalgam nach einem Zusatz von Na-acetat vor dem Abstellen des Stroms zu *deuten* ist, bedarf noch der näheren Aufklärung. Wahrscheinlich findet eine Mitabscheidung kleiner Mengen von Na statt[1], was durchaus möglich ist, weil die Badspannung über 5 V betragen hat. Beim Waschen und Trocknen kann es dann zum Abstäuben ganz locker haftender Metallteilchen (von Na und Zn) in hochfeiner (kolloidaler) Verteilung gekommen sein und im weiteren Verlauf während des Überleitens von Luft auch zur Bildung von Oxyd, so daß sowohl das Abwirbeln von metallischem Zn bzw. von ZnO trotz des geringen Antriebs durch die strömende Luft möglich erscheint, während das entstandene Natriumoxyd mit dem Wasser-Aceton-Gemisch beseitigt worden sein dürfte. Bei Gelegenheit soll diese Deutung noch näher auf ihre Berechtigung geprüft werden.

[1] Böttger, W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1824 (1909); vgl. diese Z. **48**, 763 (1909).

Über weitere Erfahrungen auf diesem Arbeitsgebiet wird von Zeit zu Zeit berichtet werden. Fräulein L. Eddelbüttel, die mich bei diesen mühsamen Versuchen mit Hingabe und Geschicklichkeit unterstützt hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Hannover, Blumenhagenstr. 5, I.

Schnelle und einfache Bestimmung kleiner Mengen Calcium.

Von

Robert Klement.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 10. Februar 1948.)

Das von R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig[1] stammende Verfahren der Bestimmung von Calcium mittels Pikrolonsäure wurde von F. Alten und Mitarbeitern[2] zur stufenphotometrischen Bestimmung sehr kleiner Calcium-Mengen (20–100 γ) angewendet. Dieses an sich einfache Verfahren ist insofern als zeitraubend anzusehen, als die zu photometrierende Lösung über Nacht stehen muß. – A. Bolliger[3] hat ein Verfahren veröffentlicht, welches auf einer Titration der Pikrolonsäure mit Methylenblau beruht. Der Übergang von Blau in Gelb ist nach meinen Erfahrungen entgegen den Angaben undeutlich, besonders dann, wenn nur kleine Mengen an Pikrolonsäure vorliegen.

Schnell und einfach lassen sich kleine Mengen Calcium in der Größenordnung von 1 mg mit Hilfe der Fällung von Calciumpikrolonat bestimmen, und zwar sowohl colorimetrisch mit Methylenblau als auch stufenphotometrisch durch unmittelbare Messung der Farbintensität der freien Pikrolonsäure. Diese ist zwar an sich nur gering, aber wie die Beleganalysen zeigen (siehe Tabellen 1 und 2), für den angeführten Anwendungsbereich ausreichend.

Die colorimetrische Bestimmung mit Methylenblau beruht auf der Ausfällung von Calciumpikrolonat $Ca(C_{10}H_7N_4O_5)_2 \cdot 8H_2O$ mit einer Lösung von freier Pikrolonsäure oder von Lithiumpikrolonat. Das Calciumpikrolonat wird nach dem Absaugen und Auswaschen in einer Mischung aus Alko-

[1] Dworzak, R. u. W. Reich-Rohrwig: diese Z. **86**, 98 (1931).

[2] Alten, F., H. Weiland u. E. Knippenberg: Biochem. Z. **265**, 85 (1933); vgl. diese Z. **104**, 224, (1936).

[3] Bolliger, A.: Austr. J. exp. Biol. med. Sci. **13**, 75 (1935); vgl. diese Z. **111**, 30 (1938).

Tabelle 1. *Fällung mit Pikrolonsäure.*

Angewendet mg Ca	Lösungsvolumen ml	Angewendete Pikrolonsäure-Lösung ml	Gefunden mg Ca	Fehler %	Bemerkungen
		a) Colorimetrische Bestimmung mit Methylenblau.			
0,90	4	20	0,87	— 3	
0,90	8	20	0,91	+ 1	0,6 mg MgO zugefügt
0,95	6	10	0,97	+ 2	
0,95	6	10	0,96	+ 1	
0,95	6	10	0,96	+ 1	
1,10	7	10	1,08	— 2	
1,10	7	10	1,13	+ 3	
1,10	7	10	1,10	± 0	
1,24	5,5	20	1,24	± 0	
1,26	8	10	1,26	± 0	
1,69	7,5	30	1,68	— 1	
1,81	8	30	1,74	— 4	
1,81	14	30	1,73	— 5	1 mg MgO zugefügt
		b) Stufenphotometrische Bestimmung.			
1,36	6	20	1,33	— 3	
1,58	7	20	1,58	± 0	

hol und Salzsäure gelöst, und aus einem aliquoten Teile dieser Lösung wi die Pikrolonsäure als Methylenblaupikrolonat gefällt. Nach dessen Abze trifugieren oder Abfiltrieren durch ein trockenes Filter wird die noch frei Methylenblau enthaltende Lösung gegen eine Vergleichslösung colorim triert, die auf analoge Weise mit Hilfe einer bekannten Menge reinen Ca ciumpikrolonates hergestellt wird. Steigenden Mengen an vorhandene Calcium bzw. diesem äquivalenter Pikrolonsäure entsprechen also a nehmende Farbtiefen des Methylenblaus. Das Verfahren erfordert für Fä lung, Aufarbeitung und Colorimetrierung je Analyse etwa 30–45 Minute wozu noch eine Wartezeit von 3 bis 4 Stunden für die vollständige Absche dung des Calciumpikrolonates kommt. Die Fehlergrenze für Mengen zwische 0,5 mg und 2 mg Calcium in verschieden konzentrierten Lösungen beträg maximal ± 5%.

Bei der stufenphotometrischen Bestimmung erfolgten Fällung und Au lösung des Calciumpikrolonates auf die gleiche Weise wie eben beschriebe Die alkoholisch-salzsaure Lösung wird je nach der vorhandenen Calciu Menge auf 50–250 ml verdünnt und diese Lösung im PULFRICH-Photomet in einer 2 cm-Küvette unter Benutzung des Filters S 43 photometrier Man ermittelt die vorhandene Calcium-Menge mit Hilfe einer Eichkurv die unter Anwendung reinen Calciumpikrolonates auf analoge Weise au

Tabelle 2. *Fällung mit Lithiumpikrolonat.*

Angewendet mg Ca	Lösungsvolumen ml	Angewendete Lithiumpikrolonat-Lösung ml	Gefunden mg Ca	Fehler %	Bemerkungen
		a) Colorimetrische Bestimmung mit Methylenblau.			
0,68	5	2	0,71	+ 4	
0,68	13	3	0,64	— 6	
0,90	6	2	0,91	+ 1	
0,90	10	2	0,88	— 2	
0,90	10	3	0,90	± 0	1,5 mg P als KH_2PO_4 zugefügt.
1,02	8	5	1,02	± 0	Unbekannte Lösung.
1,13	10	3	1,14	+ 1	
1,13	10	3	1,10	— 3	1,25 mg P als KH_2PO_4 zugefügt.
1,37	9	3	1,37	± 0	
1,59	8	5	1,53	— 4	Unbekannte Lösung.
1,81	8	5	1,83	+ 1	
2,26	10	6	2,38	+ 5	
2,26	30	8	2,20	— 3	
		b) Stufenphotometrische Bestimmung.			
0,45	2	1	0,47	+ 4	
0,90	4	2	0,88	— 3	
0,90	10	2	0,86	— 5	
1,13	5	2	1,08	— 5	
1,13	10	3	1,08	— 5	
1,36	6	3	1,35	— 1	
1,58	7	5	1,58	± 0	
1,58	7	5	1,58	± 0	

gestellt wird. Auch bei dieser Arbeitsweise, deren Zeitbedarf noch etwas geringer ist als der für das Methylenblau-Verfahren, liegen die Fehler für die gleichen Calcium-Mengen zwischen + 4% und — 5%.

Bei der Anwendung einer Lösung reiner Pikrolonsäure als Fällungsmittel ist es notwendig, einen größeren Überschuß davon anzuwenden, um die nicht zu vernachlässigende Löslichkeit des Calciumpikrolonates genügend weit herabzusetzen. Im Falle der Anwendung einer konzentrierteren (0,05 n) Lithiumpikrolonat-Lösung kann man mit wesentlich kleineren Reagensmengen auskommen. Allerdings verbietet sich die Anwendung des Lithiumpikrolonates als Fällungsmittel bei Gegenwart von Magnesium, wobei wesentlich zu hohe Calcium-Werte wegen Mitfällung des Magnesiums erhalten werden. Hingegen stört Magnesium nicht bei Anwendung der freien Pikrolonsäure als Fällungsmittel. Phosphor in Form von Phosphat bewirkt keine Störung der Fällung des Calciumpikrolonates.

Ausführung des Verfahrens.

1. *Reagenzien.* a) Pikrolonsäure-Lösung (nach Dworzak u. Reich-Rohrwig, a. a. O.): 2,64 g Pikrolonsäure werden mit 1 Liter Wasser unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Stehen über Nacht wird vom Ungelösten abfiltriert. Die etwa 0,01 n Lösung ist lange Zeit haltbar. – b) Lithiumpikrolonat-Lösung (nach Bolliger, a. a. O.): In einer Lösung von 0,46 g Lithiumcarbonat in 250 ml Wasser werden 3,3 g Pikrolonsäure gelöst. Die sorgfältig blank filtrierte Lösung ist etwa 0,05 normal, sie muß neutral oder schwach sauer sein. – c) Methylenblau-Lösung: Man löst 0,374 g Methylenblau in 1 Liter Wasser und filtriert. Die Lösung ist 0,01 molar. – d) Alkoholische Salzsäure: 9 Teile reinen Alkohols werden mit 1 Teil 10%iger Salzsäure vermischt.

2. *Vergleichslösung bzw. Eichkurve.* Etwa 30 mg reines Calciumpikrolonat (gefällt aus reiner Calciumchlorid-Lösung mit der unter 1a beschriebenen Pikrolonsäure-Lösung, abgesaugt, ausgewaschen mit Wasser und an der Luft getrocknet) werden in 10 ml alkoholischer Salzsäure (1d) unter Erwärmen gelöst. Man füllt mit Wasser auf 100 ml auf. 1 bis 10 ml dieser Lösung werden in Reagensgläsern mit 9 bis 0 ml Wasser versetzt und je 10 ml Methylenblau-Lösung (1c) zugefügt. Man mischt gut durch und läßt einige Stunden stehen. Dann werden die Mischungen entweder zentrifugiert oder durch trockene Filter filtriert, wobei die ersten Anteile der Filtrate verworfen werden. Die klaren, abgestuft blauen Lösungen werden in verschlossenen Colorimetergläschen aufbewahrt. Sie entsprechen bei einer Einwaage von genau 30 mg Calciumpikrolonat der Reihe nach 0,016 mg Ca, 0,033 mg Ca, 0,050 mg Ca, 0,067 mg Ca, 0,084 mg Ca, 0,101 mg Ca, 0,118 mg Ca, 0,135 mg Ca, 0,152 mg Ca, 0,169 mg Ca. Die Lösungen sind bei Fernhaltung direkter Beleuchtung einige Wochen lang unverändert haltbar. – Zur Aufstellung einer Eichkurve für die stufenphotometrische Bestimmung wird eine Lösung von 30 mg Calciumpikrolonat in 100 ml in der oben beschriebenen Weise hergestellt. Von dieser Lösung verdünnt man 1 bis 10 ml in 10 ml-Meßkölbchen mit Wasser. Diese Lösungen werden im Pulfrich-Photometer unter Vorschaltung des Filters *S* 43 in 2 cm-Küvetten gemessen; aus den erhaltenen Ablesungen zeichnet man die Eichkurve in üblicher Weise.

3. *Arbeitsvorschrift.* a) Methylenblau-Verfahren: Die calciumhaltige Lösung wird auf dem Wasserbade erwärmt und je nach der vorliegenden Menge an Calcium und der Konzentration mit 10 bis 30 ml Pikrolonsäure-Lösung bzw. mit 2 bis 10 ml Lithiumpikrolonat-Lösung und 2 bis 4 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Man läßt langsam erkalten und stellt nach etwa 2 bis 3 Stunden für etwa 1 Stunde in Eiswasser. Die über dem entstandenen Niederschlage stehende Lösung wird durch ein Filterstäbchen abgesaugt und der Niederschlag im Fällungsgefäße dreimal mit eiskaltem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird in 10 ml alkoholischer Salzsäure unter Erwärmen gelöst und die Lösung nach dem Abkühlen in einen 100 ml-Meßkolben unter Nachspülen des Fällungsgefäßes und des Saugstäbchens gesaugt und zur Marke mit Wasser aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden mit 10 ml Methylenblau-Lösung versetzt und umgeschüttelt. Man zentrifugiert oder filtriert durch ein trockenes Filter nach 15 bis 30 Minuten langem Stehen und vergleicht die noch blaue Lösung im Komparatorblock mit den nach obiger Beschreibung erhaltenen Vergleichslösungen, wobei zwischen den Farbtönen der Vergleichslösungen liegende Farbtöne der zu messenden Lösung noch abgeschätzt werden können. Sollte durch Anwesenheit einer zu großen Menge Calciumpikrolonat das gesamte Methylenblau ausgefällt werden, so muß ein neuer Ansatz mit z. B. nur 5 ml der zu messenden Lösung unter Zusatz von 5 ml Wasser gemacht werden. Die gesuchte Calcium-Menge ergibt sich im Normalfall durch Multiplikation derjenigen Calcium-Menge, welche in der passenden Stufe der Vergleichslösung enthalten ist

mit dem Faktor 10. – b) Stufenphotometrisches Verfahren: Die Fällung und weitere Verarbeitung des Calciumpikrolonates erfolgt auf die gleiche Weise wie bei dem Methylenblau-Verfahren. Die schließlich erhaltene alkoholisch-salzsaure Lösung des Calciumpikrolonates wird je nach der vorliegenden Calcium-Menge auf 50 bis 250 ml verdünnt, damit der Meßbereich der nach der obigen Vorschrift erhaltenen Eichkurve nicht überschritten wird. Man mißt die Lösung im Pulfrich-Photometer in einer 2 cm-Küvette unter Benutzung des Filters *S* 43. Die gesuchte Calcium-Menge ergibt sich aus der Ablesung aus der Eichkurve durch Multiplikation mit einem Faktor, welcher der angewendeten Verdünnung entspricht. – Die Ergebnisse der beiden Arbeitsverfahren sind in den Tabellen 1 und 2 übersichtlich zusammengestellt.

4. *Bemerkungen.* a) Fehlergrenze: Wie aus den Tabellen 1 und 2 zu ersehen ist, liegt die Fehlergrenze zwischen + 5% und — 5%. – b) Anwendungsbereich: Das Verfahren ist anwendbar für eine Menge von etwa 0,5 mg Calcium bis etwa 2,5 mg Calcium. – c) Störung: Bei der Anwendung von Lithiumpikrolonat als Fällungsmittel stört Magnesium in jeder Menge. Durch Mitfällung des Magnesiums werden zu hohe Werte für Calcium erhalten. Wird als Fällungsmittel freie Pikrolonsäure benutzt, so wirkt Magnesium in nicht zu hohen Konzentrationen nicht störend.

Die Übertragung des Verfahrens auf klinische Analysen ist im Gange; die Ergebnisse werden später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Die stufenphotometrischen Bestimmungen besorgte Frau Dr. med. Hildegard Burckhardt, der ich auch an dieser Stelle für ihre Mitarbeit bestens danke.

Beiträge zur Ermittlung kleinster Mengen von Bor und Kupfer.

Von

K. Scharrer, Gießen.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 16. Januar 1948.)

Unter jenen Spurenelementen, die auf Grund neuerer Forschungen [1] für die Ernährung der Pflanzen lebensnotwendig sind, kommt Bor und Kupfer eine besondere Bedeutung zu; das Kupfer ist auch für die tierische und menschliche Ernährung lebenswichtig. Die analytische Bestimmung kleinster Mengen beider Elemente in einer Konzentration, wie sie bei solchen Spurenelementen aufzutreten pflegt, ist daher eine immer größere Notwendigkeit für agrikulturchemische und biochemische Untersuchungen.

Ein Überblick der bisherigen Verfahren zur Bestimmung der Borsäure [2] zeigte, daß für die besonderen Zwecke der Ermittlung kleinster Borsäure-

mengen gravimetrische Methoden durchweg unbrauchbar sind und von den titrimetrischen Verfahren nur die Methode Schulek-Vastagh [3] als Ausgangspunkt für die besonderen Zwecke der Arbeit, nämlich die Bestimmung kleinster Borsäuremengen in Ernteprodukten, Böden und Düngemitteln, verwendet werden kann. Brauchbare quantitative colorimetrische Verfahren waren in der Literatur nicht aufzufinden. Es ergab sich, daß Mannit als aktivierender Zusatz anderen mehrwertigen Alkoholen (Glycerin) bzw. Zuckerarten (Lävulose) vorzuziehen ist. Die für die Erfassung kleinster Bormengen geeignetste Menge Mannit wurde ermittelt.

Zur Erzielung einwandfreier Ergebnisse bei der Bestimmung kleinster Mengen Borsäure müssen Neutralisation, Aktivierung und Titration der Borsäure mit peinlichster Genauigkeit und unter ganz bestimmten Bedingungen durchgeführt werden, die im einzelnen festgelegt wurden. Als bester Indikator für die Neutralisation erwies sich Methylrot, für die Titration der Borsäure Naphtholphthalein, das sich besser als Phenolphthalein bewährte. Durch Arbeiten mit möglichst geringem Flüssigkeitsvolumen kann die Genauigkeit der Ergebnisse wesentlich gesteigert werden. Zur Entfernung der bei der Borsäuretitration störenden Kohlensäure ist ein zweimaliges Erhitzen (nach dem Neutralisieren und nach der Mannitzugabe) notwendig. Bei Gegenwart störender Substanzen ist zur Erzielung brauchbarer Resultate eine zweimalige Destillation mit Methanol erforderlich. Bei einmaliger Destillation mit Methanol wurden stets zu niedrige Borwerte gefunden. Als optimale nNaOH-Vorlage erwiesen sich für Bormengen über 0,6 mg B 3 ml, unter 0,6 mg B 2 ml nNaOH am geeignetsten. Höhere NaOH-Mengen erzeugen einen Salzfehler und bewirken damit Fehlresultate. Da bei der Verwendung einer Silberschale als Destillationsvorlage häufig durch in Lösung gehendes kolloides Silber gelb gefärbte und trübe Destillate erhalten werden, wurde statt einer Silberschale eine V_2A-Schale benützt. In Pflanzensubstanzen wird die vor der Borsäuredestillation notwendige Zerstörung der organischen Substanz am besten durch Veraschung unter Alkalizusatz vorgenommen.

Zur Bestimmung des Borgehaltes im Chile-Salpeter muß, falls man überhaupt das Destillationsverfahren anwendet und nicht vorteilhafter unmittelbar ohne Destillation die ursprüngliche Lösung titriert, bei der Destillation besonders darauf gesehen werden, ein möglichst geringes Flüssigkeitsvolumen, ungefähr 2–5 ml, anzuwenden, um eine übermäßige Anreicherung von die Titration störender Salpetersäure bzw. Stickoxyden im Destillat zu vermeiden. Gegebenenfalls empfiehlt es sich bei Chile-Salpeter, die Borsäurebestimmung ohne vorherige Destillation unmittelbar in der gelösten und filtrierten Einwaage titrimetrisch vorzunehmen.

Fluor beeinträchtigt die Borsäuretitration, falls der Fluorgehalt 5%, bezogen auf 0,5 g des zu untersuchenden Düngesalzes, beträgt.

Bei der Bestimmung der Borsäure in Böden ist zur Vermeidung von Siede-

verzügen die Anwendung eines Destillationskolbens (KJELDAHL-Kolbens) mit gesintertem Glasplättchen zu empfehlen. Weiterhin ist noch angezeigt, vor jeder Destillation mit Methanol 0,1–0,2 g gefälltes Calciumcarbonat zum Destillationsgemisch zu geben.

Die kleinste, titrimetrisch noch erfaßbare Menge Bor beträgt 30 γ (Gamma) bei einem Fehler von 3 bis 5 γ. Zur Bestimmung von Bormengen zwischen 2 und 20 γ Bor wurde ein colorimetrisches Verfahren ausgearbeitet, mit dem Unterschiede von 2 γ noch gut zu erkennen sind. Das Verfahren bedient sich der Tatsache, daß eine 0,01%ige Chinalizarin-Lösung in konz. H_2SO_4, die ursprünglich violett gefärbt ist, mit steigenden Mengen Borsäure eine immer stärker werdende Blaufärbung zeigt. Bei Gegenwart größerer Mengen Fluor (3%) und Salpetersäure ist diese colorimetrische Methode nicht anwendbar.

Es wurden Analysenvorschriften zur Bestimmung kleinster Mengen Bor auf colorimetrischem (2–20 γ B) und titrimetrischem (von 30 γ Bor aufwärts) Wege in Böden, Düngemitteln und Ernteprodukten ausgearbeitet. Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen geht man zur Bestimmung kleinster Borsäuremengen am besten folgendermaßen vor:

I. In Ernteprodukten oder ähnlichen organischen Substanzen.

5 g Pflanzensubstanz werden in Gegenwart von 2 g KOH in einer Eisenschale verascht. Der Rückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen und filtriert. Falls der Filterrückstand noch Kohle enthält, wird das Veraschen, Extrahieren und Filtrieren nochmals durchgeführt und evtl. so oft wiederholt, daß die Asche frei von Kohle ist.

1. Destillation der Borsäure.

Man verdampft die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbad zur Trockene, nimmt gemeinsam mit dem Aschenrückstand in möglichst wenig Wasser auf und spült in einen mit gesintertem Glasplättchen versehenen bzw. mit Glasperlen beschickten Destillationskolben (100 ml Jenaer Kjeldahl-Kolben mit Glasschliff). Sodann wird die Lösung mit 4 ml konz. H_2SO_4 versetzt. Zur Destillation der Borsäure wird am zweckmäßigsten der von uns verwendete Destillationsapparat benutzt, der eine Modifikation des von WINKLER bzw. SCHULEK und VASTAGH [4] angegebenen Destillationsapparates darstellt [4a]. Als Vorlage genügen 0,5 ml nNaOH-Lösung, die man am besten in eine V2A-Schale bringt. Die Destillation wird nun folgendermaßen ausgeführt: Das mit H_2SO_4 versetzte Destillationsgemisch wird behufs Vertreiben des Wassers so lange erhitzt, bis SO_3-Dämpfe auftreten. Zum vollständig abgekühlten schwefelsauren Reaktionsgemisch werden aus einem in den Destillationsaufsatz eingeschmolzenen Tropftrichter vorsichtig 20 ml Methanol zufließen gelassen. Nachdem sich die Flüssigkeiten gut vermischt haben, wird unter vorsichtigem Erwärmen bis zum Auftreten der SO_3-Dämpfe Methanol und Borsäuremethylester überdestilliert. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches wird die Destillation mit 10 ml Methanol wiederholt. Nach Beendigung gibt man zum Destillat 2 Tropfen 30%ige H_2O_2-Lösung und dampft die alkalische Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand wird in wenig Wasser, etwa 2 ml, gelöst und in ein 50 ml-ERLENMEYER-Kölbchen übergespült. Dann wird unter Zugabe eines Tropfens einer Methylrot-Lösung so lange mit 10%iger HCl vesretzt, bis die Lösung gerade sauer geworden ist.

2. Titration der überdestillierten Borsäure.

Die saure Lösung wird zur Vertreibung des Kohlendioxydes etwa eine Minute erhitzt. Nach dem Abkühlen wird zunächst mit so viel nNaOH versetzt, bis die Lösung gerade alkalisch ist. Hierauf wird mit 0,1nHCl (2–8 Tropfen) auf schwach sauer (höchstens 2 Tropfen Überschuß einer 0,1n Salzsäure) und mit 0,1nNaOH-Lösung (1–2 Tropfen) auf schwach alkalisch zurücktitriert. Alsdann wird mit 0,01nHCl (2–6 Tropfen) auf schwach sauer titriert. War der gelb-rötliche Umschlagspunkt nicht einwandfrei erkennbar, so titriert man mit 1–3 Tropfen 0,01nNaOH zurück und versetzt die Lösung nochmals mit 1–3 Tropfen 0,01nHCl, so daß der gelbe Neutralpunkt, der einen schwachen Stich ins Rötliche hat, genau zu sehen ist. Jetzt gibt man die entsprechende Menge Mannit (0,5 g je 10 ml Flüssigkeitsvolumen), von dessen Säurefreiheit man sich in blinden Proben überzeugt hat, sowie 2–3 Tropfen 0,4%ige alkoholische Naphtholphthaleinlösung zu. Sodann wird nach kurzem Erhitzen die wieder in Lösung gegangene Kohlensäure vertrieben und nach darauffolgender Abkühlung mit 0,01 nNaOH titriert, bis die orange-rote Farbe des Indikators über Gelb nach Grün umschlägt.

Da Bormengen unter 30 γ titrimetrisch nicht mehr bestimmt werden können, ist unbedingt notwendig, daß in der zur Titration gelangenden Probe mindestens 30 γ Bor enthalten sind. Sollte dies nicht der Fall sein, so muß entweder die ursprüngliche Einwaage erhöht oder der Borsäuregehalt colorimetrisch ermittelt werden.

Zur colorimetrischen Ermittlung der Borsäure in Ernteprodukten werden am besten 2 g Pflanzensubstanz mit 0,5 g KOH verascht. Destilliert wird ansonsten wie oben angegeben mit der Abänderung, daß statt 5 ml nur 3 ml konz. H_2SO_4 bei der Destillation genommen und in die Vorlage statt 0,5 ml nur 0,3 ml nNaOH-Lösung gegeben werden. Die genaue Ausführung der colorimetrischen Methode wird weiter unten beschrieben.

Beim Arbeiten nach der titrimetrischen wie auch nach der colorimetrischen Methode muß stets mittels einer Blindprobe geprüft werden, ob die verwendeten Reagenzien tatsächlich absolut borfrei sind.

II. In Düngemitteln (bzw. Salzgemischen).

1. Titrimetrisch.

Von Düngemitteln, die solche Mengen Bor enthalten, daß dieses noch titrimetrisch ermittelbar ist (mehr als 30 γ Bor in der zur Titration gelangenden Probe), nimmt man als Einwaage 0,5–1 g und spült das Salz mit möglichst wenig Wasser (höchstens 4–5 ml) in den Destillationskolben. Gegebenenfalls bereitet man sich Stammlösungen und nimmt davon aliquote Teile. Die Lösung wird mit 3 ml konz. H_2SO_4 + 20 ml Methanol versetzt und gemeinsam überdestilliert; ein zweites Mal wird die Destillation mit 10 ml Methanol wiederholt. Es ist besonders wichtig, daß bei jeder Destillation mit Methanol zur Vermeidung der Siedeverzüge 0,1–0,2 g gefälltes Calciumcarbonat dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Als geeignetste Menge nNaOH-Lösung für die Vorlage verwendet man 0,5–1 ml. Die Titration der überdestillierten Borsäure erfolgt wie oben angegeben.

Wird nach dem Destillationsverfahren gearbeitet, so ergibt sich bei Chile-Salpeter leicht eine Störung der Titration durch eine Anreicherung von Salpetersäure und Stickoxyden im Destillat. Um diese Fehlerquelle möglichst zu vermeiden, geht man von tunlichst konz. Lösungen ($\frac{1}{2}$–1 g in 2–5 ml Wasser) aus. Am besten ist es, bei Chilesalpeter überhaupt das Destillationsverfahren zu vermeiden und unmittelbar die gelöste und filtrierte Chilesalpeterprobe ohne vorausgehende Destillation in der früher angegebenen Weise zu titrieren.

2. Colorimetrisch.

Die colorimetrische Methode kommt in Betracht, wenn in der zur Bestimmung gelangenden Probe weniger als 30 γ B enthalten sind. Die Einwaage und Destillation werden wie bei dem titrimetrischen Verfahren vorgenommen; als Vorlage verwendet man 0,5 ml nNatronlauge in einer V_2A-Schale. Das in dieser Schale etwas eingedampfte alkalische Destillat wird sorgfältig in einen Porzellantiegel mit absolut glatter Oberfläche gespült und auf dem Wasserbad zur vollständigen Trockne eingedampft. Falls das Eindampfen infolge hartnäckigen Festhaltens von Wasser auf Schwierigkeiten stößt, gibt man ungefähr 1 ml Methanol zu. Hierauf wird mit 1 ml 0,01%iger Chinalizarin-Lösung in konz. H_2SO_4 versetzt und in ein vollständig trockenes geeichtes Reagensglas gespült. Der Farbton der zu untersuchenden Probe wird alsdann mit 10 Proben von bekanntem Borgehalt (2–20 γ) in genau gleich großen und auf 1 ml geeichten Reagensgläsern verglichen. Mit steigendem Borsäuregehalt geht die Färbung der ursprünglich rein violetten Reagenslösung immer mehr ins Blaue über. Die Vergleichslösungen werden so bereitet, daß die aus einer 0,001% Bor enthaltenden Stammlösung abgemessenen 10 Proben von 2 bis 20 γ Bor (bei einer jeweiligen Differenz von 2 γ) mit 0,5 ml nNatronlauge und 0,1 ml verd. H_2SO_4 versetzt und nach dem beschriebenen Analysengang nach erfolgtem Eindampfen mit 0,01%iger Chinalizarinlösung behandelt werden. Die in vollkommen trockene Reagensgläser gebrachten bekannten Lösungen zeigen bei steigendem Borgehalt Farbenunterschiede von Violett nach Blau.

III. In Böden.

1. Bestimmung der säurelöslichen Borsäure.

Da es sich meist um geringe Bormengen handelt, wird das Bor colorimetrisch bestimmt. Man geht von einer Einwaage von 0,5 g aus und arbeitet, wie bei den Düngemitteln beschrieben. Für die Destillation ist hier der Zusatz von 0,1 bis 0,2 g gefälltem Calciumcarbonat besonders wichtig.

2. Bestimmung der Gesamtborsäure.

0,5 g Boden werden mit 2 g KOH unter Zusatz von etwas Wasser in einem Nickeltiegel über freier Flamme geschmolzen. Bald nach dem Verdampfen des Wassers wird der Boden des Tiegels rotglühend. Wenn die Masse ruhig schmilzt, ist die Aufschließung beendet. Nach vollständiger Abkühlung wird die Alkalischmelze in möglichst wenig Wasser aufgenommen und sorgfältig in den Destillationskolben gespült. Hierauf wird das Reaktionsgemisch mit 4 ml konz. H_2SO_4 behandelt. Im übrigen wird das Bor colorimetrisch in der gleichen Weise wie bei der Boruntersuchung in Düngemitteln bestimmt.

Stets hat man sich durch entsprechende Kontrollanalysen zu überzeugen, daß die verwendeten Ragenzien keine Borsäure enthalten.

Was die Bestimmung kleinster Mengen Kupfer anbelangt, so wurde die von H. Fischer [5] angegebene Dithizon-Mischfarbenmethode, welche die Bestimmung kleinster Mengen Kupfer in kürzester Zeit und ohne Verwendung kostspieliger Apparate gestattet, einer eingehenden Prüfung unterzogen [5a].

Die Genauigkeit der Methode ist weitestgehend unabhängig von der Konzentration der zu untersuchenden Kupferlösung, ebenso vom Gehalt an freier Mineralsäure, der jedoch nicht höher als 1% H_2SO_4 oder 0,5% HCl bzw. HNO_3 sein soll. Alkalien und Erdalkalien stören auch in größerer

Menge die Kupferbestimmung nicht, falls sie in Form von Sulfaten vor-
liegen; als Chloride rufen sie einen mit zunehmender Konzentration wach-
senden Minusfehler hervor. Andere Elemente, die in Böden und biochemi-
schen Stoffen enthalten zu sein pflegen, stören in schwach schwefelsaurer
Lösung ebenfalls nicht. Das dreiwertige Eisen, von dem bereits 0,5 mg in
3 ml Lösung einen Plusfehler von 5%, 1 mg einen solchen von fast 14%
hervorruft, macht eine Ausnahme. Die Anwesenheit von zweiwertigem
Eisen dagegen ist ohne Einfluß auf die Kupferbestimmung. Der Störeinfluß
des dreiwertigen Eisens wird durch die Reduktion desselben zu zweiwertigem
Eisen mittels TitanIII-chlorids beseitigt, wobei NH_4CNS als Indikator, wie
später genauer angegeben, benutzt wird. Die Genauigkeit der Kupferbestim-
mung mittels der Dithizon-Mischfarbenmethode ist sehr befriedigend. Der
relative Fehler ist bei dreifacher Wiederholung selten höher als 2%. In den
benutzten Schüttelkölbchen (25 ml-Erlenmeyer-Kölbchen) können als ge-
ringste Menge 0,2 γ Cu in 3 ml Lösung, als höchste 10 γ Cu bestimmt werden.

Die Methode wurde zur Untersuchung einer großen Anzahl als kupfer-
arm bezeichneten Böden im wäßrigen und im 10%igen HCl-Auszug ange-
wandt, wobei gefunden wurde, daß der wäßrige Auszug keinen Anhaltspunkt
für den wahren Kupfergehalt eines Bodens liefert und daß zwischen dem
Kupfergehalt des wäßrigen und des 10%igen HCl-Auszuges keine sicheren
Beziehungen bestehen.

Für die Kupferbestimmung in Bodenauszügen und organischen Sub-
stanzen (Pflanzenaschen, Stoffwechselprodukten usw.) wurde auf Grund
der durchgeführten Untersuchungen [5a] folgender Analysengang aus-
gearbeitet:

Die zu untersuchende Lösung wird zur Trockne eingedampft bzw. die organische
Substanz verascht. Dann wird mit etwa 10 Tropfen konz. HNO_3 aufgenommen,
eingedampft und im Trockenschrank getrocknet. Hierauf wird der Schaleninhalt
zuerst vorsichtig auf der Asbestplatte, dann über dem Nickelbrenner bis zur
völligen Veraschung geglüht. Zur Abscheidung der Kieselsäure wird mit einigen
ml konz. HCl aufgenommen und nach dem Eindampfen im Trockenschrank schar
getrocknet. Alsdann nimmt man mit 5–10 ml (je nach dem Basengehalt der Asche)
10%iger H_2SO_4 auf und erhitzt bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen. Mittels
destillierten Wassers wird der Schaleninhalt quantitativ durch ein schwermetallfreies Filter (geeignet sind die Filter von Schleicher und Schüll Nr. 589) in einen
100 ml-Kolben filtriert und mit 15–20 Tropfen 0,1n NH_4CNS-Lösung versetzt. Entsteht eine Braunfärbung, so ist dies ein Zeichen für die Anwesenheit größerer Mengen
dreiwertigen Eisens, die reduziert werden müssen; man gibt tropfenweise 1–2%ige
$TiCl_3$-Lösung hinzu, bis die rotbraune Farbe soeben verschwunden ist. Durch tropfenweises Hinzufügen einer sehr verdünnten Eisen(III)-lösung wird in dem
Kölbchen ein schwach gelber Schimmer erzeugt, der geringste Mengen von überschüssigem dreiwertigen Eisen anzeigt. Dann wird bis zur Marke aufgefüllt und ein
aliquoter Teil (1–10 ml) in ein Schüttelkölbchen (25 ml-Erlenmeyer-Kölbchen)
abpipettiert. Bei geringen Mengen Lösung wird durch Zufügen von Wasser auf ein
Volumen von 3 bis 5 ml gebracht. Unter jedesmaligem kräftigen Schütteln wird nun
zu der untersuchenden Lösung portionsweise aus einer Mikrobürette so lange Di-

thizon zugegeben, bis die „empfindliche Mischfarbe“[1] erreicht ist. Dithizon- sowie Standard-Kupferlösung werden mittels der Mikrobürette von Dafert [6] abgemessen, die ein Volumen von 2 ml hat und das Ablesen von 0,005 ml noch mit großer Sicherheit gestattet; außerdem verfügt sie über ein genügend großes Vorratsgefäß, das gegen die Außenluft abgeschlossen ist.

Die bis zur „empfindlichen Mischfarbe“ verbrauchte Menge Dithizon wird in ein zweites Schüttelkölbchen abgelassen, in das vorher ungefähr die gleiche Menge schwach schwefelsauren Wassers, wie sie der wäßrigen Phase im ersten Kölbchen entspricht, eingefüllt worden ist. Alsdann gibt man Kupferlösung von bekanntem Gehalt portionsweise unter jedesmaligem kräftigen Schütteln so lange zu, bis man über Grün, Grauschwarz und Grau ebenfalls die „empfindliche Mischfarbe“ erreicht hat. Die verbrauchte Kupfermenge entspricht dem Kupfergehalt der zu untersuchenden Lösung. Ist dieser sehr gering, z. B. weniger als 0,5 γ Cu in 10 ml oder 0,3 γ in 5 ml, so verfährt man am besten so, daß man z. B. 1 γ Cu mittels der Standardlösung zufügt und die zugegebene Menge Cu nachher von der gefundenen abzieht. Auf diese Weise kann man Cu-Mengen bis zu 0,1 γ Cu bestimmen.

Bei Reihenuntersuchungen solcher Stoffe (z. B. salzsaurer Bodenauszüge), die große Eisenmengen enthalten, zu deren Reduktion also viel $TiCl_3$ benötigt wird, nimmt man die Cu-Bestimmung tunlichst sogleich nach der Reduktion des Eisens vor – also nicht erst alle Reduktionen, dann alle Cu-Bestimmungen ausführen –, weil nach längerem Stehen größere Mengen des vierwertigen Titans in Form der Titansäure ausfallen. Die Anwesenheit von Kieselsäure scheint das Ausfallen der Titansäure zu begünstigen. Aus diesem Grunde scheidet man vorher die Kieselsäure ab, obgleich sie an und für sich die Cu-Bestimmung nicht stört. Aber auch eine evtl. entstehende Trübung hindert die Cu-Bestimmung nicht.

Bei der Untersuchung von Böden auf kleinste Mengen Kupfer wurden wäßrige und HCl-Auszüge verwendet. Hoffmann [7] betonte bereits, daß durch Ausschütteln mit Wasser nicht dieselben Verhältnisse erfaßt werden, wie sie während der Vegetationsperiode im Boden auftreten, und daß die gefundenen Werte lediglich als Vergleichswerte anzusprechen sind. Der HCl-Auszug liefert keine sicheren Angaben über den Gesamtkupfergehalt eines Bodens, wohl aber läßt er den größten Teil des im Boden befindlichen Kupfers finden, so auch dasjenige, welches an den Bodenkomplex, an organische Stoffe, sowie rein chemisch (z. B. als $CuCO_3$) gebunden ist.

Zur Kupferbestimmung im wäßrigen Auszug werden 50 g lufttrockener Boden 6 Stunden lang mit 250 ml H_2O im 500 ml-Stohmann-Kolben geschüttelt. Dann wird durch ein schwermetallfreies Filter filtriert, wobei das erste Filtrat bis zum klaren Durchlaufen nicht verwendet wird. Vom klaren Filtrat gelangen 50 ml (= 10 g Boden) zur weiteren Untersuchung. 50 ml Filtrat werden eingedampft. Der Rückstand wird mit wenigen Tropfen konz. HNO_3 durchfeuchtet, im Trockenschrank scharf getrocknet und zuerst vorsichtig auf dem Asbestdrahtnetz, dann über dem Nickelbrenner geglüht. Zu Beginn des Glühens muß man sehr vorsichtig verfahren, weil der Eindampfrückstand mit der Salpetersäure in der Hitze heftig reagiert, wobei Substanzverluste durch Umherspritzen eintreten können. Nach dem Glühen wird zur Abscheidung der Kieselsäure mit wenig konz. HCl aufgenommen, eingedampft und zur völligen Abscheidung der Kieselsäure eine halbe Stunde bei 150° im Trockenschrank getrocknet. Dann nimmt man den Rückstand mit 5–10 ml

[1] Violettblau.

10%iger H_2SO_4 auf, engt bis zum Entweichen von H_2SO_4-Dämpfen ein und ver fährt weiter wie oben angegeben.

Beim HCl-Auszug werden ebenfalls 50 g Boden mit 250 ml 10%iger HCl 6 Stunde lang geschüttelt. Vom klaren Filtrat werden 25 ml (= 5 g Boden) eingedampft un auf die gleiche Weise wie beim wäßrigen Auszug weiterverarbeitet.

Ferner wurde die Mischfarbenmethode bei der Untersuchung einiger bio chemischer Substanzen, wie Pflanzensubstanzen, Stoffwechselprodukte un Milch, angewandt. Die Veraschung erfolgte in Anlehnung an die Beschrei bung von Schwaibold und Lesmüller [8], indem die Substanz in neue Porzellanschalen bei 400° im elektrischen Ofen verkohlt wurde. Der Rück stand wurde mit wenig 10%iger H_2SO_4 ausgezogen, der Rest mit einige Tropfen HNO_3 abgeraucht und bei 600° eine halbe Stunde lang geglüh Darauf wurde die Kieselsäure abgeschieden und zum Schluß mit so vie 10%iger H_2SO_4 aufgenommen, daß in dem auf 100 ml aufgefüllten, ver einigten Auszug nicht mehr als 1% H_2SO_4 enthalten war. In aliquote Teilen dieser Lösung wurde das Kupfer bestimmt. Es sei auf die bei d Veraschung auftretenden großen Schwierigkeiten hingewiesen, über welch Tatsache bereits Schwaibold und Lesmüller [8] berichteten. Bei der Ver aschung von Harn z. B. wurden die benutzten Porzellanschalen nach einig Veraschungen unbrauchbar, da die Schalen innen rauh und porös wurde In solchen Fällen stimmen die Parallelen in keiner Weise überein, weshal stets neue Quarzschalen oder mindestens neue Porzellanschalen verwend werden müssen. Die Anwendung der Dithizon-Mischfarbenmethode wir aber durch diese Schwierigkeiten nicht beeinträchtigt.

Literatur.

[1] Scharrer, K.: Biochemie der Spurenelemente. 2. Aufl. Berlin: Paul Par (1944). – [2] Scharrer, K. u. R. Gottschall: Z. Pflanzenernähr., Bodenkunde 3 178 (1935). – [3] Schulek, E. u. G. Vastagh: diese Z. **84**, 167 (1931); **87**, 165 (1932). [4] Winkler, L. W.: Z. angew. Chem. **28**, 477 (1915); Schulek, E. u. G. Vastag diese Z. **84**, 167 (1931); **87**, 165 (1932). – [4a] Gottschall, R.: Dissertation Universit Göttingen 1935. – [5] Fischer, H. u. G. Leopoldi: Angew. Chem. **6**, 90 (1934); v auch Stolze, G.: Z. Bodenkunde, Pflanzenernähr. **46**, 115 (1936); Fischer, H.: A gew. Chem. **50**, 919 (1937); Grubitsch, H. u. J. Sinigoj: diese Z. **114**, 30 (1938 Schwaibold, J. u. G. Nagel: Biochem. Z. (Berlin) **297**, 324 (1938). – [5a] Scharre K. u. H. Kühn: Z. Bodenkunde, Pflanzenernähr. **21/22**, 344 (1940). – [6] Daferr O.: Chem. Ztg. **49**, 917 (1925). – [7] Hoffmann, W.: Z. Bodenkunde, Pflanze ernähr. **13**, 139 (1939). – [8] Schwaibold, J. u. A. Lesmüller: Biochem. Z. **30** 331 (1939).

Untersuchungen zur analytischen Bestimmung von Germaniumspuren.

Von

Werner Fischer und Heinrich Keim*.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 16. Februar 1948.)

Bei Versuchen, Germaniumspuren von der Größenordnung 10^{-3}% GeO_2 in Silicaten im Anschluß an verschiedene Vorschriften der Literatur[2] zu bestimmen, erhielten wir zahlreiche Fehlresultate. Es war nicht ohne weiteres klar, bei welchen Teiloperationen die Ursachen zu suchen seien; denn über die Grundlagen dieser Reaktionen besitzen wir noch keine erschöpfenden Kenntnisse, insbesondere nicht bei den uns interessierenden kleinen Ge-Konzentrationen. Wir führten deshalb eine Reihe von Versuchen vornehmlich über die untere Grenze der Brauchbarkeit der GeS_2-Fällung und der $GeCl_4$-Destillation durch.

I. Colorimetrische Bestimmung kleiner Ge-Mengen.

Die Ge-Bestimmung erfolgte bei unseren Versuchen stets colorimetrisch im Anschluß an Geilmann und Brünger[1] mittels der Blaufärbung, die bei der Reduktion von Molybdatogermaniumsäure auftritt. Die genannten Autoren empfehlen das Verfahren für Mengen von 70 bis 700 γ GeO_2. Für die Bestimmung von 8 bis 20 γ GeO_2 wandelten wir die *Arbeitsweise* wie folgt ab: Das bei unseren Versuchen stets als GeS_2 anfallende Germanium wurde nach dem Filtrieren mit etwa 40 ml H_2S-gesättigter 6 nH_2SO_4 und dann zweimal mit je 2–3 ml Alkohol gewaschen. Filter und Niederschlag wurden zwecks möglichst weitgehender Entfernung noch anhaftender H_2SO_4 in einen trockenen Trichter aus Geräte-Glas übergeführt und unter Verwendung von 2 Platintiegeln durch Hin- und Herfiltrieren mit 5 ml 25%iger NH_3-Lösung extrahiert. Nach Auswaschen mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion wurde die Lösung mit 2–3 ml Perhydrol versetzt und auf dem Wasserbade zunächst bei aufgelegtem Uhrglase vorsichtig erwärmt und dann zur Trockne eingedampft. Den Rückstand löste man in Wasser und

---

* Nach Vorversuchen von Maria Zumbusch-Pfisterer.

[1] Lundin, H.: Vgl. diese Z. **98**, 209 (1934); Geilmann, W. u. K. Brünger: Biochem. Z. **275**, 375 (1935); Aitkenhead, W. C. u. A. R. Middleton: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **10**, 633 (1938); Alimarin, I. P. u. Mitarb.: Betriebslab. (USSR) **9**, 270 (1940); C. Chim. appl. **13**, 951 (1940); durch Chem. Zbl. **112**, I, 3266 (1941); Geilmann, W. u. E. Steuer: Glastechn. Ber. **18**, 89 (1940).

füllte die Lösung in einem Meßkolben auf, so daß die Lösung etwa 2–20 GeO_2 je ml enthielt.

Ein 10–20 γ GeO_2 entsprechendes Volumen der Lösung wurde in ein zylindrisches Glasgefäß von etwa 15 mm ⌀ mit flachem Boden gebracht. Eine Reihe weiterer Gefäße gleicher Größe wurde mit wässeriger GeO_2-Lösung bekannten Gehaltes entsprechend 4, 8, 12, 16, 20 γ GeO_2 beschickt. Alle Gefäße und ein weiteres Ge-freies wurden mit Wasser auf gleiches Volumen (~ 5 ml) aufgefüllt und dann unter Verwendung der von Geilmann und Brünger angegebenen Lösungen mit je 0,5 ml Ammoniummolybdat- und Hydrochinon-Lösung, nach 5 Minuten mit 2,5 ml Carbonat-Sulfit-Lösung versetzt. Nach weiteren 10 Minuten wurden alle Lösungen gemeinsam in einem Gestell von oben gegen eine 10–15 cm unterhalb der Gläser angebrachte geneigte weiße Fläche betrachtet. Wie zahlreiche Versuche ergaben, beträgt der Fehler des reinen Farbvergleiches etwa ± 1 γ GeO_2, der des ganzen Arbeitsganges (H_2S-Fällung und colorimetrischer Vergleich) selten mehr als ± 10%, wenn 10–20 γ GeO_2 zum colorimetrischen Vergleich gelangen.

Wir prüften die *Störung* des colorimetrischen Vergleichs durch folgende Stoffe: 1500 γ As_2O_3 ergaben keine Färbung, 800 γ As_2O_5 täuschten 20 γ GeO_2 vor, 15 γ SiO_2 verhielten sich wie 28 γ GeO_2; ähnlich stark störte Phosphorsäure. Das Einschleppen von P und Si aus Reagenzien bzw. Glasgefäßen muß also peinlich vermieden werden. Wir schützten uns u. a. dadurch, daß wir die NH_3-Lösung und die GeO_2-Standard-Lösung in Paraffin- oder Platinflaschen aufbewahrten. – Ammoniumsulfat verändert, wenn es in Mengen bis zu 20 mg in einem der Vergleichsgefäße enthalten ist, die Farbtiefe nicht; 25–50 mg rufen einen Minusfehler von 2 bis 3 γ GeO_2 hervor. Bei der obigen Arbeitsweise haften dem Filter mit dem GeS_2 noch Schwefelsäuremengen entsprechend etwa 30 mg $(NH_4)_2SO_4$ an. Eine Störung ist also nur zu befürchten, wenn mehr als die Hälfte des aufgelösten GeS_2 für den Farbvergleich verwandt wird. Ist dies erforderlich, so versetze man die Vergleichslösungen mit einer entsprechenden $(NH_4)_2SO_4$-Menge.

II. GeS_2-Fällung.

Die günstigsten Bedingungen zur Abscheidung von etwa 5 bis 500 mg Ge als Sulfid sind mehrfach erprobt worden. Das Optimum liegt bei mittleren Säurekonzentrationen der Fällungslösung und wird meist mit 3–4 n HCl bzw. 5–6 n H_2SO_4 angegeben[1]. Es fehlten aber noch Untersuchungen darüber, bis zu welcher unteren Grenze der Ge-Konzentration die Fällung praktisch brauchbar ist.

Wir führten deshalb folgende *Fällungsversuche* aus: GeO_2-Lösungen bekannten Gehaltes, die 4 n an HCl bzw. 6 n an H_2SO_4 waren, wurden ¾ Stu

[1] Vgl. z. B. Johnson, E. B. u. L. M. Dennis: J. Amer. Chem. Soc. **47**, 790 (1925). Geilmann, W. u. K. Brünger: Biochem. Z. **275**, 375 (1935); Davies, G. R. G. Morgan: Analyst **63**, 388 (1938).

len mit einem langsamen H_2S-Strom behandelt, über Nacht neben einer Schale nit gesättigtem H_2S-Wasser unter einer Glasglocke stehengelassen und nach rneutem, 10 Minuten währendem H_2S-Einleiten durch ein kleines Weißband-ilter filtriert. Während der gesamten Behandlung wurde eine innerhalb veniger Grade konstante Temperatur eingehalten. Zur Bestimmung der aus-efällten GeS_2-Menge wurde das Filter nach der oben beschriebenen Arbeits-veise weiterbehandelt. Der Gehalt der Ausgangslösungen wurde zwischen 5 nd 0,17 mg GeO_2 je Liter variiert; die Lösungsmengen wurden so gewählt, aß 40–200 γ GeO_2 je Einzelversuch zur Anwendung kamen. Bei Parallelver-uchen unterschieden sich die gefundenen Ge-Mengen bei insgesamt 91 Ver-uchen nur in 3 Fällen um mehr als $\pm$ 5% der angewandten Menge von-inander.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 unter 1. und 4. zusammengestellt. Unter en gewählten Bedingungen erwies sich die GeS_2-Fällung fast durchweg als

Tabelle 1. *Fällung von GeS_2 unter verschiedenen Bedingungen.*
(Z = Zahl der Parallelversuche.)

mg GeO_2 e Liter	1. aus 4 n HCl			2. aus 4 n HCl + SO_2			3. aus 4 n HCl + H_2S-Wasser			4. aus 6 n H_2SO_4		
	t °C	Z	Verlust in %	t °C	Z	Verlust in %	t °C	Z	Verlust in %	t °C	Z	Verlust in %
5	15	2	2	30–35	3	20						
2,5	0	2	0							5	2	2
	10–15	6	7	30–35	2	27	15	2	2			
2,0	0	4	4	5	2	2				5	2	20
	10–15	6	12									
	20	2	20									
	30–35	2	32	30–35	2	20						
1,35	0–10	4	9	5	2	2				5	2	22
	15	2	32				15	4	25			
1,0	0	2	20	5	2	22				5	2	32
	15	2	27	15	2	20	15	2	20			
5–0,6	15	2	47	15	2	27	15	4	34	5	4	51
25	0	2	40							0	2	57
	10	3	40							10	3	60
17	—5	2	40							—5	2	57

nvollständig; die Differenzen zwischen angewandter und ausgefällter Ge-lenge, die Verluste, sind – in % der angewandten Menge ausgedrückt – in er Tabelle als Mittelwerte von jeweils Z Parallelbestimmungen angegeben. lan sieht, daß bei 0–15° nur bei den höchsten angewandten Konzentratio-en von 5 und 2,5 mg/l die Fällung innerhalb unserer Fehlergrenze voll-ständig ist. Mit abnehmender Konzentration und steigender Temperatur eigen die Verluste beachtlich an. In 6 n H_2SO_4 sind sie noch etwas größer s in 4 n HCl.

Nach dem Vorschlag von Geilmann und Brünger[1] wurde in einer ge sonderten Versuchsreihe geprüft, ob ein Zusatz von 3 Tropfen gesättigte SO_2-Lösung während der zweiten H_2S-Einleitungsperiode vervollständigen auf die Fällung einwirkt. Nach den in Tabelle 1 unter 2. aufgeführten Er gebnissen ist das in nennenswertem Umfang nicht der Fall. – Es bestan Verdacht, daß der Wasserstoff, der dem H_2S bei der Entwicklung aus Fe stets beigemischt ist, beim Durchleiten durch die 4 n HCl-Lösung vielleich $GeCl_4$ verflüchtige, bevor die Fällung vollständig ist. Deshalb wurde be den unter 3. in Tabelle 1 aufgeführten Versuchen zu der 4 n salzsauren Ge Lösung zunächst das gleiche Volumen H_2S-gesättigter 4 n HCl zugefügt un dann erst H_2S-Gas eingeleitet (die Ge-Konzentration ist dabei auf das Ge samtvolumen bezogen). Das Ergebnis unterscheidet sich aber praktisc nicht von dem unter 1; vgl. auch Tabelle 4.

In weiteren Versuchen, deren Bedingungen aus Tabelle 2 ersichtlich sind wurde die Wirkung eines $Hg(NO_3)_2$-Zusatzes als *Spurenfänger* geprüft. Zu Bestimmung der gefällten Ge-Menge wurde das Filter wie oben behandelt Dabei ist darauf zu achten, daß nach dem Herauslösen des GeS_2 mit NH_3 Lösung das Filter mit dem zurückbleibenden HgS reichlich mit Wasse ($\sim$ 40 ml) nachgewaschen wird. Um bei diesen Versuchen möglichst sicher Ergebnisse zu erzielen, bestimmte man außer der *gefällten* Ge-Menge au den im *Filtrat* der gemischten GeS_2-HgS-Fällung verbliebenen Rest an Ge manium. Zu diesem Zwecke wurde das schwefelsaure Filtrat (500 ml) b auf etwa 1 ml eingeengt und mit Wasser auf eine Konzentration von 6 H_2SO_4 verdünnt; aus dieser Lösung wurde das Ge als Sulfid gefällt un anschließend colorimetrisch bestimmt. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse al Mittel von je Z Parallelversuchen nebst den dabei beobachteten größten Ab

Tabelle 2. *Fällung von GeS_2 bei 15° mit Zusatz von 8 mg $Hg(NO_3)_2$ in 5 ml H_2C als Spurenfänger.*
Angewandt: 100 γ GeO_2 in 500 ml Schwefelsäure.
(Z = Zahl der Parallelversuche.)

Vers.-Nr.	Konz. der H_2SO_4	Art des $Hg(NO_3)_2$-Zusatzes	γ GeO_2 gefunden im Filter	Z	Filtrat (500 ml)	Z
1	6 n	ohne	32±3	3	70±3	2
2	6 n	vorher	48±3	3	22±3	2
3	6 n	nachher tropfenweise	73±3	3	20±3	3
4	6 n	nachher in einem Guß	72±3	4	21±2	4
5	6 n	GeS_2-Fällungsgemisch in Hg-Lösung eingegossen	70	1	23	1
6	3 n	nachher in einem Guß	53±3	4	52±7	3
7	4,5 n	nachher in einem Guß	70±20	7	11±1	7
8	7,5 n	nachher in einem Guß	75±15	3	18±8	3

[1] Geilmann, W. u. K. Brünger: Biochem. Z. 275, 375 (1935).

weichungen vom Mittel angegeben. Während ohne Hg-Zusatz 70 γ GeO_2 in 500 ml des Filtrates verbleiben (Versuch Nr. 1), vervollständigt der Hg-Zusatz die Fällung bis auf ~ 20 γ je 500 ml. Die Summe der im Filter und Filtrat gefundenen Ge-Menge stimmt im allgemeinen mit der Einwaage überein; das Defizit bei Versuch Nr. 2 ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß das in diesem Falle *vor* dem H_2S-Einleiten zugesetzte Quecksilber bei der Fällung GeS_2 okkludiert, so daß dieses durch NH_3-Lösung nicht vollständig herausgelöst werden kann. Setzte man die Hg-Lösung *nach* der ersten Sättigung der Ge-Lösung mit H_2S unter gutem Rühren zu, so war es für den Effekt gleichgültig, ob dies tropfenweise oder in einem Guß (Versuch Nr. 3 und 4) oder so erfolgte, daß man das GeS_2-Fällungsgemisch in die Hg-Lösung eingoß (Versuch Nr. 5). In 3 n H_2SO_4 ist die Löslichkeit des GeS_2 augenscheinlich größer; in 4,5 n H_2SO_4 fand man infolge unbekannter Störungen trotz mehrfacher Wiederholung immer nur 80% des angewandten Ge wieder.

In einer Serie von 9 weiteren Versuchen wurden je 200 γ GeO_2 neben 1,75 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und 3 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ aus 100–500 ml 6 n H_2SO_4 mit H_2S gefällt und mit 8 mg $Hg(NO_3)_2$ nachgefällt. Man fand im Niederschlag 160 ± 10 γ GeO_2. Die hohe Fremdsalzkonzentration beeinträchtigt die GeS_2-Fällung also nur wenig.

Auch $CuSO_4$ erwies sich als guter Spurenfänger; aber sowohl Kupfer als auch das vermutlich ebenfalls wirksame Molybdän schieden für unsere Zwecke aus, weil beide Stoffe bei der colorimetrischen Ge-Bestimmung stören. – Bei der GeS_2-Fällung aus Salz- statt aus Schwefelsäure ist die Nachfällung mit Hg-Lösung weniger günstig, weil der HgS-Niederschlag aus 4 n HCl sehr feinteilig fällt.

Zur Ergänzung dieser Fällungsversuche wurden *Auflösungsversuche* durchgeführt, indem frisch gefälltes und gut ausgewaschenes GeS_2 in einer 2-Liter-Flasche einige Tage mit H_2S-gesättigter Schwefelsäure geschüttelt wurde. Durch ein Steigrohr wurde die Flüssigkeit dann mittels H_2S-Gas auf eine Nutsche gedrückt, die mit einem durchlochten Uhrglas bedeckt war. Die Filtration von $^1/_2$ l benötigte bei Papierfiltern (Schleicher und Schüll) 1 Minute, bei Ultrafiltern „grob" der Membranfiltergesellschaft, Göttingen, etwa 1 Stunde. Im Filtrat wurde – nach starkem Einengen, wie oben beschrieben – das gelöste Germanium bestimmt.

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen bei guter Reproduzierbarkeit, daß 6-tägiges Schütteln zum Erreichen des Endzustandes ausreichte. Mit abnehmender Säurekonzentration von 6 bis 3 n steigt die in Lösung gehende GeS_2-Menge. Die unter Verwendung von Ultrafiltern erhaltenen Werte liegen erheblich niedriger als die mittels Papierfiltern gewonnenen. Durch letztere scheinen also kolloide Anteile durchzulaufen. Ob das bei den verwendeten Ultrafiltern „grob" auch noch der Fall ist, ließe sich erst entscheiden, wenn – z. Z. nicht durchführbare – Vergleichsversuche mit noch engerporigen Filtern vorlägen. Die Werte der letzten Spalte von Tabelle 3 stellen also Maxi-

malwerte für die Löslichkeit des GeS_2 dar. Die bei den Fällungsversuchen mit Hg-Zusatz (Tabelle 2) in Lösung verbliebenen Ge-Konzentrationen liegen noch etwa doppelt so hoch.

Tabelle 3.

Aufgelöste GeS_2-Menge in H_2S-gesättigter Schwefelsäure bei Raumtemperatur.

Vers. Nr.	Schütteldauer	Konz. der H_2SO_4	γ GeO_2 je Liter nach Filtration durch		
			„Weißband"	„Blauband"	Ultrafilt., „grob"
1	5 Tage	6 n	56		
2	6 Tage	6 n		50	
	weitere 6 Tage	6 n		46	
3	6 Tage	6 n		46	16
	weitere 3 Tage	6 n		40	20
4	7 Tage	4,5 n		80	32 32
5	6 Tage	3 n		94	44 42

Diese Befunde führen zu nachstehender *Folgerung*: Die GeS_2-Fällung mittels H_2S erfordert, selbst wenn ein Verlust von 10% in Kauf genommen und mit Hg-Zusatz gearbeitet wird, eine Mindestkonzentration von 0,4 mg GeO_2/l. Bei dem Verfahren von Alimarin[1] zur Bestimmung kleiner Ge-Gehalte (Aufschluß mit Na_2O_2, Lösen und Ansäuern bei 0° unter Vermeidung einer Kieselsäurefällung, H_2S-Fällung), das zwar verschiedene Störungen geschickt umgeht, beträgt das Lösungsvolumen für 4 g Einwaage mindestens etwa 1 l; so ist dieser Weg auf GeO_2-Gehalte von wenigstens 10^{-2}% beschränkt. Scheidet man die Kieselsäure zuvor ab, so hält diese aber hartnäckig Ge zurück[1, 2]. Deshalb wird mehrfach der Aufschluß mit Flußsäure in Mischung mit $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3 bzw. Na_2SO_4 empfohlen[1, 2]. Die Angaben der einzelnen Autoren widersprechen sich aber teilweise, und es bleibt theoretisch undurchsichtig, wie dabei die Verflüchtigung von GeF_4 mit Sicherheit vermieden werden kann. Die Frage des Aufschlusses zum Zwecke der Bestimmung von Ge-Spuren scheint uns also noch nicht voll befriedigend geklärt zu sein.

III. Destillation von $GeCl_4$.

Die Destillation von $GeCl_4$ aus wässeriger Salzsäure ist ein vorzügliches Verfahren zur Abtrennung des Ge von der Mehrzahl aller anderen Elemente und zur oft erwünschten Konzentrierung verdünnterer Lösungen. Doch treten dabei leicht Verluste auf. Diese werden einerseits auf die große Neigung zu Überschreitungserscheinungen bei der Kondensation von $GeCl_4$-Dämpfen

[1] Alimarin, s. S. 443.

[2] Lundin; Aitkenhead u. Middleton; Geilmann u. Steuer, s. S. 443.

zurückgeführt (Lundin, Aitkenhead und Middleton); andererseits bestand noch Unsicherheit darüber, von welcher HCl-Konzentration an der $GeCl_4$-Partialdruck der – meist auf 0° gehaltenen – Vorlageflüssigkeit eine störende Größe erreicht.

Beide Fehlerquellen sind besonders zu beachten, wenn nicht kondensierbare Gase durch das Destillat perlen, wie es bei der Mehrzahl der vorgeschlagenen Destillationsverfahren der Fall ist. Am günstigsten erschien deshalb die *Arbeitsweise von* Aitkenhead *und* Middleton, bei der dies nach Möglichkeit vermieden werden soll. Doch gelang es uns nach ihren Angaben nicht, das Durchperlen von Luft bei Beginn der Destillation, zu welcher Zeit gerade die konzentriertesten $GeCl_4$-Dämpfe übergehen[1], zu vermeiden; bei der Destillation von 0,2 mg GeO_2 beobachteten wir dementsprechend Verluste von etwa 50%. Durch Verwendung eines Destillierkolbens von nur 100 ml Inhalt (statt 300 ml nach A. und M.) konnten wir die Verluste auf ~ 20% vermindern.

Diese Fehler ließen sich durch folgende *Abwandlung der Arbeitsweise* vermeiden: In das – capillar ausgebildete – Ableitungsrohr der Apparatur von A. und M. wird kurz oberhalb der Vorlage ein Glashahn eingeschaltet. Der Destillierkolben wird vor Einfüllung der Analysenlösung zunächst mit einigen ml konz. Salzsäure und Cu-Pulver zur späteren As-Abtrennung nach A. und M. beschickt. Man destilliert einige Zeit unter Nachfüllung von einigen ml konz. Salzsäure in eine Vorlage mit wenig Wasser, bis die Luft aus dem Gerät vollständig verdrängt ist und das Wasser der Vorlage zurückzusteigen beginnt. Dann schließt man den Hahn und entfernt die Heizung, wodurch im Kolben Unterdruck entsteht, der die Analysenlösung und konz. Salzsäure durch den auf den Kolben aufgeschliffenen Tropftrichter bequem ohne Lufteintritt einzufüllen gestattet; die Mischung soll 8 bis 9 n an HCl sein. Man wechselt die Vorlage und beschickt sie mit so viel Wasser, daß die Lösung nach Beendigung der Destillation 4 n an HCl wird, erhitzt den Destillierkolben (am besten elektrisch) und öffnet nach gelegentlichem vorsichtigen Prüfen den Glashahn, wenn der Druck im Gerät wieder 1 Atm. erreicht hat. Man destilliert etwa 20 Minuten und nach Zugabe von weiteren 5 ml konz. Salzsäure nochmals etwa 15 Minuten. So läßt sich das Durchperlen von Gasblasen durch die Vorlage vollkommen vermeiden. Das 4 n salzsaure Destillat fällten wir mit H_2S und bestimmten das Ge colorimetrisch. Bei 27 Destillationen von 0 bis 2000 γ GeO_2 erhielten wir bei einer maximalen Abweichung von +10% einen mittleren Fehler von —5%.

Zur Klärung der oben erwähnten Frage, wann mit der *Verflüchtigung von $GeCl_4$ aus salzsaurer Lösung bei* 0° zu rechnen ist, führten wir folgende Ver-

[1] Dies ließe sich wohl umgehen, wenn man – wie z. B. Geilmann u. Mitarbeiter – als verdünnter Salzsäure (4 n) destillierte. Dann ist aber die sehr wirksame As-Abtrennung mit Cu-Pulver nach A. u. M., die mindestens 7 n HCl verlangt, nicht anwendbar.

suche durch: Durch 10 ml Salzsäure variabler Konzentration, die 200 bzw. 800 γ GeO_2 enthielten, wurde bei 0° mit einer Geschwindigkeit von etwa 2,5 l/Std. CO_2-Gas hindurchgeleitet. Nach $^1/_2$ bzw. 2 Stunden stellte man durch H_2S-Fällung nebst colorimetrischer Bestimmung fest, wieviel GeO_2 in der Lösung verblieben war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt; die Zahlen sind Mittelwerte von je 2 Versuchen; die Bestimmungsfehler betrugen bei kleinen GeO_2-Mengen ± 4 γ, bei großen etwa ± 50 γ.

Tabelle 4. *Verflüchtigung von $GeCl_4$ beim Durchleiten von CO_2 mit etwa 2,5 l/Std. durch 10 ml Lösung bei 0°.*

HCl-Konz.	Es bleiben zurück von 200 γ GeO_2	Es bleiben zurück von 800 γ GeO_2	Versuchsdauer
14 n	12 γ GeO_2	—	0,5 Stdn.
12 n	8	30 γ GeO_2	
9 n	25	250	
6 n	150	770	
4 n	190	800	
4 n	190	800	2 Stdn.
3 n	195	770	

Man sieht, daß die Verluste bei 3 n und 4 n HCl unterhalb der Fehlergrenze liegen, bei 6 n vielleicht eben merklich werden und bei 9 n beachtlich sind. Damit wird verständlich, daß, wie wir gelegentlich beobachteten, schon bei Raumtemperatur beim Mischen von wässerigen Ge-Lösungen mit konz. Salzsäure zu einer 9 n salzsauren Endlösung Ge-Verluste auftreten können. Besonders bemerkenswert ist, daß laut Tabelle 4 aus 12 n und 14 n HCl schon in $^1/_2$ Stunde trotz der niederen Temperatur von 0° rund 95% des Ge verflüchtigt werden. Diese Tatsache scheint uns ganz neue Möglichkeiten zur Abtrennung des Germaniums durch Verflüchtigung zu bieten, die wir z. Z. weiter verfolgen.

Zusammenfassung.

Durch einige Versuchsserien wird bei verschiedenen Bedingungen die untere Grenze der Ge-Konzentration ermittelt, bis zu der die Fällung dieses Elementes mit H_2S brauchbar ist. Am günstigsten erweist sich für kleine Konzentrationen die Fällung aus 6 n H_2SO_4 unter Nachfällung mit $Hg(NO_3)_2$. Ferner werden Maximalwerte für die Löslichkeit von GeS_2 in 3–6 n H_2SO_4 ermittelt.

Es werden einige Erfahrungen bei der Destillation von $GeCl_4$ aus salzsaurer Lösung mitgeteilt. Außerdem wird die Verflüchtigung von $GeCl_4$ aus 3–14 n HCl bei 0° untersucht; in 9–14 n HCl ist sie trotz der niedrigen Temperatur noch von überraschender Größe.

Hannover, den 13. Februar 1948. Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Über die Bestimmung von kleinsten Zinnmengen.

Von

G. Jantsch, A. Hummer-Kroupa und I. Gansinger.

(Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz.)

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 3. März 1948.)

Für die Bestimmung kleinster Zinnmengen in Materialien verschiedener Herkunft liegt bereits eine Reihe von Veröffentlichungen vor. In der eingehenden Arbeit von W. van Tongeren[1] finden sich wertvolle Hinweise für den Aufschluß des Analysenmaterials. Nach F. Hecht und J. Donau[2] lassen sich durch Fällung reiner Zinnlösungen mit Ammoniak bzw. mit Cupferron noch 0,5 mg Sn mit befriedigender Genauigkeit gewichtsanalytisch bestimmen. R. Höltje und H. Schlegel[3] befassen sich mit der Untersuchung von Zinnerzen des Erzgebirges mit einem Zinngehalt von einigen Hundertsteln bis zu einem halben Prozent. Der Zinngehalt wird festgestellt bei wolframhaltigen Erzen durch ein Kupellationsverfahren, bei dem das Zinn in einem Kupferregulus angereichert wird. Für wolframfreie Erze wird ein Schnellverfahren angegeben, bei dem das Erz mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen und das Zinn in der angesäuerten Lösung des Aufschlusses ohne ein weiteres Trennungsverfahren reduziert und mit einer 0,01 n KJ–KJO_3-Lösung titriert wird[4]. Bei Gegenwart von Wolfram ist die Ausscheidung der Kieselsäure und die Fällung des Zinns als Sulfid nicht zu umgehen. I. Schwaibold, W. Borchers und G. Nagel[5] beschreiben „Eine Methode zur Bestimmung kleinster Mengen Zinn und ihre Anwendung bei biochemischen Materialien". Die Methode beruht auf der Destillation des Zinns mit einem Gemisch von Salzsäure-Bromwasserstoffsäure nach vorhergehendem Aufschluß des Materials durch Erhitzen mit HNO_3–H_2SO_4. Im Destillat wird das Zinn durch die von R. E. D. Clark[6] angegebene Dithiolreaktion colorimetrisch bestimmt, wobei durch Filtration des violettrot ge-

---

[1] Chem. Weekbl. **37**, 654 (1940).

[2] Hecht, F. u. J. Donau: Anorganische Mikrogewichtsanalyse, S. 178, 179 u. 274. J. Springer, Wien 1940.

[3] Z. anorg. Chem. **231**, 97 (1937); vgl. diese Z. **111**, 198 (1937/38).

[4] Höltje, R.: Z. anorg. Chem. **198**, 387 (1931); vgl. diese Z. **87**, 226 (1932).

[5] Biochem. Z. **306**, 113 (1940).

[6] Clark, R. E. D.: Analyst **61**, 242 (1936); **62**, 661 (1937); vgl. diese Z. **116**, 58 (1939); de Giacomi, R.: Analyst **65**, 261 (1940).

färbten Dithiolniederschlages in einen Porzellanfiltertiegel die Anwendung eines Tintometers vermieden wird. Die Methode fand Anwendung zur Untersuchung von tierischen und pflanzlichen Materialien, und zwar wurde die daraus bei niedriger Temperatur gewonnene Asche der Untersuchung zugeführt.

Diese Methoden erschienen für unsere Zwecke zumindest in ihrer ursprünglichen Form nicht brauchbar. Das von I. Schwaibold und Mitarbeitern angegebene Verfahren setzt voraus, daß das Zinn in einer Form im Untersuchungsmaterial vorliegt, die durch Erhitzen mit Salpetersäure-Schwefelsäure bzw. Salzsäure-Bromwasserstoffsäure erhalten wird. Das ist aber bei dem natürlich vorkommenden Zinndioxyd nicht der Fall, und es kann so unter Umständen (besonders in Gesteinen) das gesamte Zinn der Bestimmung entgehen. Man muß also zu einem Schmelzaufschlußverfahren greifen, und damit treten große Schwierigkeiten ein, auf die R. Höltje und H. Schlegel in ihrer bereits zitierten Arbeit treffend hingewiesen haben. Aufschluß durch Abrauchen mit Flußsäure hat sich nicht bewährt. Zinndioxyd bleibt größtenteils unangegriffen. Auch der Versuch, das Zinndioxyd durch Herauslösen der Silicate anzureichern, führt zu keinen befriedigenden Ergebnissen. Abgesehen davon schied für uns jedes Verfahren aus, das auf Probenmaterial bestimmter Herkunft und immer ähnlicher Zusammensetzung zugeschnitten ist. Von allgemeinster Anwendbarkeit ist der Aufschluß mit Natriumhydroxyd bzw. mit Natriumhydroxyd und Natriumnitrat. Versucht man aber das Material so aufzuschließen und die Lösung des Aufschlusses der Destillation zu unterwerfen, dann treten durch die große Menge der Alkalisalze sowie durch ausgeschiedene Kieselsäure große Störungen auf; es gelingt infolgedessen nicht, auf diesem Wege auch nur annähernd brauchbare Ergebnisse zu erlangen.

Was die von R. Höltje und H. Schlegel angegebenen Verfahren anbelangt, konnten wir das Kupellationsverfahren mangels entsprechender Einrichtung nicht an unserem Material nachprüfen, doch zeigen die mitgeteilten Analysenresultate, daß dieses Verfahren zur Bestimmung extrem kleiner Zinnwerte nicht brauchbar sein dürfte, da bei kleinen Zinngehalten die Verluste enorm groß sind. So wurden z. B. statt 0,04% 0,03%, statt 0,08% 0,04% Sn gefunden. Das Schnellverfahren schied für uns von vornherein aus, da es voraussetzt, daß im Untersuchungsmaterial keine Elemente vorhanden sind, die bei der Reduktion in niedrigere Wertigkeitsstufen übergehen und bei der nachfolgenden Titration stören. Wir hatten es aber zum Teil mit Materialien zu tun, deren Gehalt an Vanadin, Molybdän bzw. Titan ein Vielfaches des Zinngehaltes betrug. Zum Teil war auch die Zusammensetzung des Materials nicht bekannt, so daß der eigentlichen Prüfung auf Zinn eine langwierige Untersuchung auf störende Elemente hätte vorangehen müssen. Wenig aussichtsreich bei den für uns in Frage kommenden sehr kleinen Zinnmengen (10–100 γ pro Gramm Material) waren aber auch

alle Verfahren, die mit einer Ausfällung des Zinns als Sulfid und dessen Filtration arbeiten. Ebenso dürfte unter diesen Verhältnissen eine Zinn-Kieselsäure-Trennung Schwierigkeiten machen. Wenn auch nur einige Zehntel mg, höchstens $^1/_2$ mg an Zinn in der Kieselsäure verbleiben, so ist das immerhin das Zehn- und Mehrfache der Zinnmenge, die wir gegebenenfalls überhaupt erwarten konnten. Mit der von C. Boy und K. Steinhäuser[1] ausgearbeiteten nephelometrischen Methode haben wir keine guten Erfahrungen gemacht. Wir sind schließlich zur Ansicht gelangt, daß es vor allem zwei Wege gibt, um kleinste Zinnmengen zu erfassen, nämlich das Destillationsverfahren und die Adsorption bzw. die Mitfällung des vierwertigen Zinns durch geeignete Niederschläge. Die Brauchbarkeit des Destillationsverfahrens für kleinste Zinnmengen ergibt sich schon aus der eingangs zitierten Arbeit von I. Schwaibold und Mitarbeitern. Wir haben die von denselben angegebene Ausführungsform der Destillation, die ein zweimaliges Überdestillieren der zu untersuchenden Substanz mit je 2–3 ml Säuregemisch (Salzsäure-Bromwasserstoffsäure 3:1) vorsieht, beibehalten und bei Modellversuchen jedesmal das gesamte Zinn von wenigen γ bis zu mehreren 100 γ im Destillat wiedergefunden. Fast das ganze Zinn wird bei kleinen Mengen schon bei der ersten Destillation übergetrieben, und zwar geht es rasch mit den ersten Anteilen über, wie folgender Versuch zeigt: 50 γ Sn ···· wurden mit 10 ml H_2SO_4, 2 ml des schon erwähnten Säuregemisches und 5 ml Wasser der Destillation unterworfen; dabei wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

1. Fraktion	2 ml enthielt	20 γ (40%),
2. Fraktion	2 ml enthielt	15 γ (30%),
3. Fraktion	2 ml enthielt	6 γ (12%),
Nachlauf		Zinn nicht nachweisbar.

Die zur Absorption von entweichenden Säuredämpfen verwendeten Glasperlen lieferten ein Waschwasser, das noch 5 γ Sn enthielt. Störung durch im Destillationskolben befindliche Salze findet (abgesehen vom Stoßen der Flüssigkeit) nicht statt, sofern deren Menge nicht allzu beträchtlich ist. Sie lösen sich beim Zusatz des Salzsäure-Bromwasserstoff-Gemisches und halten unter diesen Umständen kein Zinn zurück. Auf die Störung durch Kieselsäure wurde schon hingewiesen.

Von der Anreicherung durch Adsorption bzw. Mitfällung von Zinn macht die bekannte Methode von H. Blumenthal[2] Gebrauch. Wegen Zeitmangel konnten wir die Anwendbarkeit derselben auf kleinste Zinnmengen nicht überprüfen, es bestand hierfür auch keine Notwendigkeit, hatten wir doch die Beobachtung gemacht, daß selbst sehr kleine Zinnmengen praktisch vollständig durch NH_3 gefällt werden, sofern in der Lösung gleichzeitig

[1] Boy, C. u. K. Steinhäuser: Analyse der Metalle, Band 1 Schiedsverfahren, S. 471. J. Springer, Berlin 1942.

[2] Diese Z. 74, 33 (1928).

ein Niederschlag von Kieselsäure erzeugt wird. So fanden wir in der Lösung von 20 γ Sn in 200 ml, in der eine Fällung von 0,5 g Kieselsäure erzeugt worden war, im Niederschlag 17,5 γ Sn wieder. Auch durch Ferrihydroxyd oder Aluminiumhydroxyd werden Zinn(IV)-Salze unter den gleichen Bedingungen niedergeschlagen, aber anscheinend weitaus nicht so vollständig wie durch Kieselsäure.

Aufbauend auf diesen Tatsachen gelangten wir zu folgendem Analysengang, der, unabhängig von der Zusammensetzung des Analysenmaterials, in allen Fällen angewendet werden kann und die rasche Bestimmung auch kleinster Zinnmengen ermöglicht. Die Probe wird mit einem Gemisch von Ätznatron und einem geeigneten Oxydationsmittel aufgeschlossen[1]. Der Schmelzkuchen wird mit Wasser aufgenommen, mit Salpetersäure angesäuert und durch Erwärmen gelöst. Die Kieselsäure fällt unter diesen Bedingungen nicht aus. Nun wird die Lösung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, gekocht und filtriert. Filtrat und Waschwasser werden auf ein kleines Volumen eingeengt, angesäuert, mit einer entsprechenden Menge Natriumsilicatlösung versetzt, mit Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert, aufgekocht, neuerlich filtriert und gewaschen. Das gesamte Zinn befindet sich in den Niederschlägen und ist damit von der Hauptmenge der Alkalisalze, die eine Destillation unmöglich machen würden, getrennt. Die Niederschläge werden durch Abdampfen mit Schwefelsäure und Flußsäure von der Kieselsäure befreit, der Rückstand wird der Destillation mit Salzsäure-Bromwasserstoffsäure-Gemisch unterworfen. Im Destillat wird das Zinn bei sehr kleinen Mengen (2–10 γ) nach der Dithiolmethode, nach vorheriger Reduktion mit Thioglykolsäure, bei größeren Mengen in der mit Ferrum reductum reduzierten Lösung (die Anwendung von Blei[2] oder Aluminium[3] bzw. unterphosphoriger Säure[4] bewährt sich nicht) durch Titration mit 0,01 n KJ-KJO_3-Lösung bestimmt. Störungen, die sich durch die Anwesenheit von Arsen, Antimon oder Wismut ergeben konnten, wurden durch eine entsprechende Leitung der Destillation nach W. Hartmann[5], bei Gegenwart von Arsen und Antimon durch Anwesenheit von Schwefelsäure und Phosphorsäure, bei Gegenwart von Wismut durch Anwesenheit von Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure ausgeschaltet. Diese für Makrobestimmungen sehr geeigneten Verfahren haben sich auch im Mikromaßstab gut bewährt. Versuche, das Arsen durch Reduktion mit Thioglykolsäure und Schwefelsäure abzudestillieren, fielen negativ aus.

Für Zinnmengen nicht unter 500 γ erzielten wir mit der von R. Höltje

[1] Ist das Analysenmaterial eine Lösung, oder in Säure löslich, entfällt natürlich der Aufschluß.

[2] Clarke, S. G.: Analyst **56**, 82 (1931); vgl. diese Z. **89**, 294 (1932).

[3] van Tongeren, W.: Chem. Weekbl. **37**, 654 (1940).

[4] Evans, B. S.: Analyst **56**, 171 (1931); vgl. diese Z. **89**, 296 (1932).

[5] Hartmann, W.: Diese Z. **58**, 148 (1919).

und H. Schlegel[1] angegebenen titrimetrischen Methode ausgezeichnete Ergebnisse. Sinkt die Zinnmenge unter diesen Gehalt, dann ist das Verfahren nicht mehr anwendbar. Die Fehler bei dieser Methode liegen bei Anwendung von 4 bis 0,5 mg Zinn nach unseren Erfahrungen bei maximal 0,8%.

Die Ergebnisse waren allerdings erst erreichbar, als wir mit vollständig fettfreien Geräten arbeiteten (alle Geräte wurden mit Chromschwefelsäure gereinigt und eine nachträgliche Verunreinigung wurde streng vermieden). Auch geringe Fettspuren bewirken nämlich viel zu hohe Werte (bis 50 γ), da sich dann das zur Reduktion des Zinns verwendete Eisen (Ferrum reductum) nicht vollständig löst und bei der Titration einen Mehrverbrauch an Jod verursacht. Für ganz kleine Mengen kommt wohl nur die Dithiolprobe (1,2-Dimercaptotoluol) in Betracht. Allerdings ist eine Reihe von Umständen zu beachten, wenn man auch bei kleinen Mengen verläßliche Resultate erhalten will. Zunächst ist es wichtig, daß gealterte Zinnsäuren die Reaktion nicht geben. Schwach saure Zinn(IV)-Lösungen dürfen nicht lange aufbewahrt werden. Das gilt ebenso für Standardlösungen wie für Proben. Wir benutzen als Vergleichslösung eine Zinnlösung in 10- oder 20%iger HCl, wo derartige Störungen ausgeschlossen sind. Ferner ist der Gehalt der Lösung an Säure zu beachten. Die Angabe von Schwaibold, daß die Lösung zwischen 1 und 10% HCl enthalten darf, gilt nur für reine Zinn-Salzsäurelösungen mit der Einschränkung, daß in der Nähe der Grenzen die Färbung nicht mehr die volle Intensität erreicht. Enthält die Lösung aber große Mengen an Alkalichlorid bzw. -bromid, dann wird die Reaktion erheblich säureempfindlicher. So gibt eine Lösung mit 9% HCl nach Zusatz von 2 g NaCl die Reaktion nicht mehr. Die Erfassungsgrenze liegt bei 4 γ Sn in 10 ml. Hier scheint die Löslichkeit des Dithiolniederschlages erreicht zu sein. Daß nicht etwa die Färbung noch kleinerer Mengen nicht mehr wahrgenommen wird, ist dadurch bewiesen, daß auch 1 γ Sn bei den verwendeten Filtern noch eine deutliche Rotfärbung gibt, wenn man in entsprechend kleinen Volumen arbeitet. Das erklärt, warum die Unterschiede der Farbintensität gerade im Bereich von 4 bis 8 γ in 10 ml unverhältnismäßig groß sind, denn man vergleicht nicht 5 und 6, sondern 5 minus 4 und 6 minus 4. Sofern es gelingt, bei gleicher Löslichkeit zu arbeiten, wäre damit die Möglichkeit eines sehr genauen colorimetrischen Verfahrens gegeben. Bezüglich der Haltbarkeit der zur Dithiolprobe verwendeten Reagenzien ist folgendes zu sagen: die Thioglykolsäure gibt, sofern sie gut verschlossen aufbewahrt wird und man vermeidet, größere Mengen des sich allmählich bildenden Bodensatzes in die Probe zu bringen, nie Anlaß zu Störungen. Anders die Dithiollösung, die oft innerhalb kurzer Zeit unbrauchbar wird, nachdem sie wochenlang tadellos funktionierte. Wir haben deshalb unmittelbar vor und nach jeder Versuchsreihe je einen Kontrollversuch mit einer bekannten Zinnmenge durchgeführt.

[1] Z. anorg. Chem. **231**, 100 (1937); vgl. diese Z. **111**, 198 (1937/38).

Zum Abfiltrieren und zum Vergleich der Färbungen benutzten wir u
sprünglich Porzellansintertiegel (A 1) entsprechend den Angaben vo
I. Schwaibold und Mitarbeitern. Durch die weiße Tiegelwand traten dab
aber oft recht störende Lichtreflexe auf, die sich besonders bei künstliche
Beleuchtung recht unangenehm auswirkten; auch störte oft die Unrege
mäßigkeit der Oberfläche der Sinterplatte. Wir gingen daher dazu über, de
Niederschlag auf kleine Filterplättchen abzufiltrierer
Hierzu wird das Filterplättchen auf eine entsprechen
kleine Porzellanfilterplatte gelegt, die sich unte
Gummiabdichtung auf einem abgeschliffenen dick
wandigen Glasrohr von gleichem Durchmesser be
findet. Dann wird ein gleiches Glasrohr mit dem
selben Durchmesser und derselben Stärke darüber
gestülpt. Über beide Glasrohre, die mit Häkchen ver
sehen sind, wird ein drittes Rohr geschoben und di
beiden Glasrohre werden mit Federn fest zusammen
gehalten. Nach dem Durchsaugen der Lösung wir
kurz trocken gesaugt. Man vergleicht die Farbinten
sität mit der von Präparaten, die mit Standar
lösungen erhalten wurden. Am genauesten wird d
Vergleich, wenn man die Papierplättchen zerschneid
und je eine Hälfte der zu vergleichenden Proben a
einanderlegt. Die angegebenen Dimensionen eigne
sich zur Bestimmung von 2 bis 6 γ Zinn in 5 m
Bei höheren Konzentrationen verwendet man entsprechend größere Filte
plättchen.

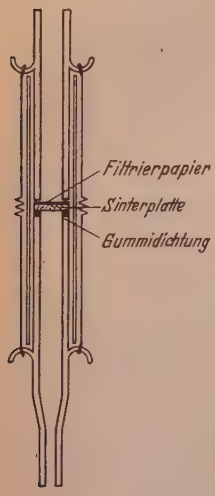


Abb. 73.

Die von uns verwendeten reinsten Reagenzien waren mit einer Ausnahm
stets zinnfrei. Die Ausnahme betrifft das Natrium peroxydatum p. A. de
Firma Schering. Die uns zur Verfügung stehende Packung war mit d
Angabe versehen: H_2S-Metalle 0,000%, dabei in verzinnte Blechbüchsen ei
gefüllt. Der Inhalt war dementsprechend zinnhaltig und in dieser Hinsic
ganz inhomogen. Bei der leichten Angreifbarkeit von Zinn durch starke
Alkali scheint uns die Wahl gerade dieses Verpackungsmaterials nicht g
rade sehr glücklich. Wir haben, in Ermangelung eines zinnfreien Natrium
superoxydes, die Aufschlüsse mit Gemischen von Natriumhydroxyd un
Natriumnitrat durchgeführt.

Auf Grund aller dieser Erfahrungen ergab sich die folgende Arbeitsvor
schrift, die es gestattet, noch Zinngehalte bis 3 γ pro 1 g Probemateria
nachzuweisen und zu bestimmen. Von einer weiteren Verfeinerung der Me
thode, die mit verhältnismäßig einfachen Mitteln möglich wäre, haben w
abgesehen, da hierfür kein praktisches Bedürfnis vorlag. Die maximale Ge
nauigkeit beträgt bei Zinnmengen über 0,001% etwa 5% vom Zinngehal
bei geringeren Zinnmengen etwa 1 γ pro 1 g Material.

Arbeitsvorschrift.

Etwa 1 g des Untersuchungsmaterials wird mit 5 g eines Gemisches[1] von 2 Teilen Natriumhydroxyd und einem Teil Natriumnitrat im Nickeltiegel aufgeschlossen. Die erkaltete Schmelze wird so lange auf dem Wasserbade behandelt, bis der Schmelzkuchen vollständig aufgeweicht ist und keine harten Klumpen mehr erkennen läßt. Dann wird mit Salpetersäure stark angesäuert und bis nahe zum Sieden erhitzt, wobei eine fast klare Lösung entsteht. Nun wird mit Ammoniak ganz schwach alkalisch gemacht, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und filtriert. Der Niederschlag wird mit Wasser, das etwas Natriumnitrat und Ammoniak enthält, und schließlich mit heißem Wasser gewaschen (Niederschlag I). Bei sehr SiO_2-armem Probenmaterial und dort, wo es auf besondere Genauigkeit ankommt, wird das alkalische Filtrat plus Waschwasser auf ein Volumen von etwa 80 ml eingedampft, mit Salpetersäure angesäuert und mit 3 ml einer Natriumsilicatlösung versetzt, die etwa 0,1 g Kieselsäure in 1 ml enthält. Nun wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht (am besten mit Methylrot als Indikator; bei größerem Ammoniaküberschuß bleibt viel Kieselsäure in Lösung, außerdem ist der Niederschlag kaum filtrierbar) und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen (Niederschlag II). Die Niederschläge I und II werden so weit getrocknet, daß sie sich gut vom Filter lösen lassen. Man bringt sie möglichst vollständig in eine Platinschale, verascht die Filter in einem Tiegel, vereinigt den nach dem Verglühen der Filter verbleibenden Rückstand mit der Hauptmenge in der Platinschale und glüht diese gelinde. Hierauf dampft man den Inhalt der Platinschale mit 5 ml Schwefelsäure (1:1) und ca. 3–5 ml konz. Flußsäure im Wasserbad ein. Schließlich wird der Rückstand zur Entfernung der letzten Reste Flußsäure bis zum deutlichen Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Man bringt den Schaleninhalt mit Wasser (eventuell nach Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, um die ausgeschiedenen Salze besser aus der Schale zu lösen) in den Destillierkolben, setzt so viel Schwefelsäure zu, daß deren Gesamtmenge je nach der Menge der ausgeschiedenen Salze 5–10 ml beträgt, und destilliert so lange über, bis das Wasser abgedampft ist und Schwefelsäurenebel auftreten. Das Destillat ist bei Abwesenheit von Brom-Ionen stets frei von Zinn. Man wechselt nun die Vorlage, läßt nach dem Erkalten durch den Tropftrichter ein Gemisch von 2 ml Salzsäure-Bromwasserstoffsäure[2] und 5 ml Wasser allmählich zufließen und destilliert, bis sich der Inhalt des Destillierkolbens aufgehellt hat und Schwefelsäuredämpfe auftreten. Dann läßt man erkalten, fügt (wieder langsam unter Umschütteln) neuerlich 2 ml Salzsäure-Bromwasserstoffsäure-Gemisch und 2 ml Wasser zu und destilliert wieder ab. Das Destillat wird in ein 25 ml-Meßkölbchen gespült, unter Kühlung mit 1 g Natriumhydroxyd versetzt und auf 25 ml aufgefüllt. 1 ml wird nach Zusatz einer Spur Phenol[3] gegen Methylrot titriert. Man erfährt so, wieviel 20%ige Natronlauge man den 10 ml, die man zur Dithiolprobe verwendet, zusetzen muß, um auf einen 2,5% HCl entsprechenden Säuregehalt einzustellen. 10 ml der so auf 2,5% HCl gebrachten Lösung setzt man 4 Tropfen Thioglykolsäure zu und schüttelt um. Dann fügt man 10 Tropfen Dithiolreagens (0,1 g Dithiol kalt gelöst in 50 ml 1%iger Natronlauge, welche 5 Tropfen Thioglykolsäure enthält) zu, mischt gut, erhitzt eine Minute auf dem lebhaft kochenden Wasserbad, kühlt rasch ab und filtriert durch die Papierscheiben[4]. Ist Zinn so nicht nachweisbar (ob-

[1] Ist sehr wenig oxydierbare Substanz vorhanden, wird das Gemisch ganz oder teilweise durch NaOH ersetzt.

[2] Wir arbeiteten mit einem Gemisch von 3 Gewichtsteilen Salzsäure (38%) und 1 Gewichtsteil Bromwasserstoffsäure (66%).

[3] Zur Entfernung von Brom, das den Indikator zerstört.

[4] Als Filtrierpapier eignet sich jedes „quantitative" Filtrierpapier, das kleine und gleichmäßig verteilte Poren besitzt.

wohl die Reagenzien in Ordnung sind, daher am besten vor dem Versuch Kontrollprobe mit 6 γ Zinn), so wird versucht, auf indirektem Weg Zinn nachzuweisen. Zu 10 ml der auf 2,5% HCl eingestellten Probelösung werden 6 γ Zinn pro 10 ml zugesetzt, worauf man die Dithiolprobe anstellt. Der Unterschied gegenüber Standard 6 gibt die Sn-Menge. Es können höchstens 4 γ vorhanden sein, sonst hätte man schon bei der direkten Probe das Zinn gefunden. Zeigen die Proben gegenüber der zum Vergleich benutzten Zinn(IV)-Lösung einen mehr gelben Farbton, was auf einen Gehalt an Arsen schließen läßt, dann führt man den Vergleich durch, indem man durch ein auf die Filterplättchen gestelltes Becherglas blickt, in das man so viel Kaliumbichromatlösung gegossen hat, daß der Unterschied der Farbnuancen verschwindet. Die mit Zinndithiol beladenen Papierscheibchen lassen sich ohne Änderung der Farbnuance etwa 1 Woche aufbewahren.

Bei kieselsäurearmem Analysenmaterial ist es unter Umständen möglich, auf das Abrauchen mit Flußsäure zu verzichten. Man verfährt am besten wie folgt: man bringt die Lösung vom Niederschlag I in verdünnter Schwefelsäure (entsprechend 5–10 ml konz. Schwefelsäure) in die Destillationsapparatur und destilliert ab. Beim Einengen fällt die Kieselsäure aus und man kann bald beurteilen, ob die folgende Destillation mit Salzsäure-Bromwasserstoffsäure-Gemisch durchführbar sein wird. Ist das wegen der großen Menge der Kieselsäure nicht der Fall, dann wird diese abfiltriert, etwas gewaschen, schwach geglüht und mit Flußsäure und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure abgeraucht, was wenig Zeit in Anspruch nimmt. Den dabei erhaltenen geringen Rückstand vereinigt man mit dem Filtrat der Kieselsäure und setzt nun die Destillation fort.

Auf einen Punkt muß besonders hingewiesen werden. Es ist unbedingt zu vermeiden, daß beim Abrauchen mit Flußsäure kolloidale Kieselsäure im Überschuß mit Flußsäure zur Reaktion kommt. Es entstehen in diesem Falle Siliciumoxyfluoride, die gegen Schwefelsäure resistent sind, dagegen beim Zusatz von Salzsäure-Bromwasserstoffsäure reichlich Siliciumtetrafluorid entwickeln. Dadurch wird das Destillat durch Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure verunreinigt, wodurch die Dithiolprobe gestört wird und die Analyse verworfen werden muß. Durch leichtes Glühen der Kieselsäure vor dem Behandeln mit Flußsäure wird diese Störung mit Sicherheit vermieden.

Graz, Januar 1948.

Die maßanalytische Bestimmung des Thalliums mit Bromat in Gegenwart von Eisen und die potentiometrische Mikrotitration in der Toxikologie.

Von

Günther Rienäcker und Gerhard Knauel.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 13. Februar 1948.)

I. Einleitung.

Das früher von E. Zintl und G. Rienäcker[1] angegebene Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Thalliums mit Bromat – sowohl mit Farbstoffindikation als auch mit potentiometrischer Endpunktsbestimmung – erlaubt die genaue Titration des Thalliums in Gegenwart von 5 wertigem Arsen und Antimon, 4 wertigem Zinn, ferner von Kupfer, Quecksilber, Wismut, Cadmium, Blei und anderen Elementen, jedoch nicht von Eisen. In Anwesenheit von Eisen(III)-Ion erhält man schwankende und im allgemeinen um 1–3% zu niedrige Werte, was auch bei neuerlicher Nachprüfung bestätigt werden konnte.

Bei der praktischen Analyse, insbesondere auch der toxikologischen Analyse, ist aber stets mit der Anwesenheit von Eisen zu rechnen. In der vorliegenden Mitteilung wird ein Verfahren zur Titration des Thalliums mit Bromat in Gegenwart von Eisen beschrieben.

Die potentiometrische Titration des Thalliums mit Bromat bietet – auch in Gegenwart von Eisen – die Möglichkeit zur Bestimmung kleiner Mengen Thallium bis herab zu 5 γ Tl; entsprechende Arbeitsvorschriften für die normale und für die toxikologische Mikroanalyse werden mitgeteilt.

Gerade wegen der Giftigkeit des Thalliums und der Verwendung von Thallium in Giftpräparaten erscheint eine genaue und einfache potentiometrische Titrationsmethode zur Thalliumbestimmung durchaus erwünscht, auch in Anbetracht mancher anderer, schon bekannter Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Thallium[2].

[1] Z. anorg. Chem. **153**, 278 (1926); vgl. diese Z. **71**, 66 (1927).

[2] Vgl. die Zusammenstellung: Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden des Thalliums von G. Rienäcker in R. Fresenius u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, Dritter Teil, Bd. III, S. 603 ff. und den Anhang von K. Lang, S. 650 ff.; Berlin 1942.

R. Berg und E. S. Fahrenkamp[1] haben bereits die potentiometrische Thalliumbestimmung mit Bromat auf die Mikroanalyse übertragen, jedoch ist die störende Rolle des Eisens dabei unberücksichtigt geblieben, da nach ihrer Methode das Thallium vorher durch Fällung mit Thionalid von störenden Begleitern abgetrennt werden soll. Eine solche vorherige Fällung ist aber wohl meist überflüssig, wenn man die Möglichkeit hat, in Gegenwart von Eisen zu titrieren.

II. Titration des Thalliums in Gegenwart von Eisen.

In salzsaurer Lösung wird einwertiges Thallium durch Bromat rasch und quantitativ oxydiert nach der Gleichung $3\ Tl^{\cdot} + BrO_3' + 6\ H^{\cdot} = 3\ Tl^{\cdot\cdot\cdot} + Br' + 3\ H_2O$. Der geringe Minderverbrauch an Bromat in Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ legt die Vermutung nahe, daß entweder geringe Mengen $Fe^{\cdot\cdot}$ nach folgendem Gleichgewicht während der Titration vorhanden sind: $2\ Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Tl^{\cdot} \rightleftarrows 2\ Fe^{\cdot\cdot} + Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ und daß eine geringe Oxydation des $Fe^{\cdot\cdot}$ durch Luftsauerstoff während der Titration eintritt, oder aber daß die Gegenwart von $Fe^{\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ eine geringe Oxydation des $Tl^{\cdot}$ durch Luftsauerstoff während der Titration katalysiert. $Tl^{\cdot}$ ist im übrigen in Abwesenheit von Eisen gegen Luftsauerstoff beständig. Wir vermuteten daher, daß eine komplexe Bindung des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ diesen Fehler beseitigen würde, und fanden im Phosphat ein dazu geeignetes Mittel.

1. Indikation des Endpunktes mit Methylorange.

Titration nach Zintl und Rienäcker in 5–8% Salzsäure enthaltender Lösung, Volumen rund 150 ml, Temperatur 50–60°C, Zusatz von Methylorange, an dessen Entfärbung der Endpunkt erkannt wird:

Gegeben: 61,5 mg $Tl^{\cdot}$; Zusatz: 50 mg $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und 0,5 g $(NH_4)_2HPO_4$,
gefunden: 61,5 – 61,5 – 61,6 – 61,5 – 61,5 – 61,6 mg Tl.
Gegeben: 61,5 mg $Tl^{\cdot}$; Zusatz: 1 g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und 3 g Phosphat,
gefunden: 61,5 – 61,6 – 61,5 – 61,6 – 61,6 – 61,6 mg Tl.

Die Bestimmung ist also auch bei Anwesenheit von überschüssigem Eisen mit der früher in Abwesenheit von Eisen festgestellten Genauigkeit möglich. Die Farbe des Eisens(III)-Ions wird bei der Komplexbindung durch Phosphat aber nur unwesentlich vermindert, so daß der Endpunkt nur bei Tageslicht einwandfrei erkannt werden kann.

2. Potentiometrische Titration.

Der sehr große und scharfe Potentialsprung bei der Titration von $Tl^{\cdot}$ mit Bromat[2], dessen Größe übrigens von der Salzsäure-Konzentration abhängig ist, wird durch Zusatz von Eisen und Phosphat nur unwesentlich

[1] Mikrochim. Acta 1, 64, (1937).
[2] Zintl, E. u. G. Rienäcker: s. S. 459.

verkleinert, er beträgt in 5%iger Salzsäure bei einem Gesamtvolumen von 150 ml immer noch rund 130–150 mV, wie folgende zwei Titrationsbeispiele und die Abb. 74 belegen:

Titration von 61,5 mg $Tl^{\cdot}$, Zusatz von 1 g $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ + 3 g $(NH_4)_2HPO_4$

ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung	Potential in mV gegen „gesättigte" Kalomelelektrode			
	I		II	
	mV	Δ mV	mV	Δ mV
6,03	202		195	
		7		7
6,04	209		202	
		143		133
6,05	352		335	
		16		23
6,06	368		358	

Die Genauigkeit der Titration ist mit einem Fehler von 0,1 bis 0,2% die gleiche wie in Abwesenheit von Eisen.

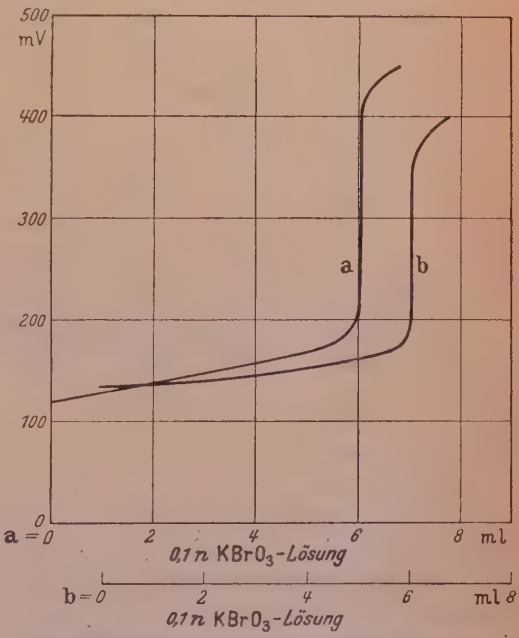


Abb. 74. Titration von Tl in Abwesenheit (a) und in Anwesenheit (b) von Eisen und Phosphat.

3. *Potentiometrische Mikrotitration.*

a) *Allgemeines.* Bei der Titration kleiner Stoffmengen unter Benutzung von Farbstoffindikatoren ist der Eigenverbrauch der Indikatoren zu berücksichtigen; bei der Bestimmung kleinster Mengen wird die Indikatorkorrektur unerträglich hoch. Auch selbstfärbende Reagenzien sind bei großen Verdünnungen nicht mehr farbkräftig genug, um ohne bedeutende Überschüsse das Titrationsende anzuzeigen. Durch potentiometrische Indizierung ist der Endpunkt hingegen unter bestimmten Voraussetzungen auch in diesen Fällen zu ermitteln[1]. Der Verflachung des Wendepunktes bei der

[1] Vgl. die grundsätzlichen Bemerkungen und Berechnungen bei Zintl, E. u. K. Betz: Diese Z. **74**, 330 (1928); Lange, E. u. E. Schwartz: Z. physik. Chem. **129**, 111 (1927); Hahn, F. L. u. M. Frommer: Z. physik. Chem. **127**, 1 (1927);

Titration kleiner Mengen kann innerhalb gewisser Grenzen entgegengewirkt werden durch Arbeiten in möglichst geringem Flüssigkeitsvolumen. Die Grenzen der Erfaßbarkeit sind also gegeben durch die Größe der Differenz der Redoxpotentiale und durch die Verdünnung der zu titrierenden Probe.

Bei der (von der $H^{\cdot}$-Konzentration abhängigen) großen Differenz der Redoxpotentiale von $Tl^{\cdot}$ und BrO_3' bzw. $Br_2/2Br'$ ist die Möglichkeit der potentiometrischen Mikrotitration des Thalliums mit Bromat grundsätzlich gegeben.

Noch eine andere Erscheinung engt die Genauigkeit ein: Da sich während der Titration das Volumen der Reaktionslösung durch den Reagenszusatz ändert, ist offensichtlich die durch gleiche Volumina des Reagenses bewirkte Konzentrationsänderung während der Titration verschieden, insbesondere fällt dies vor und nach dem Äquivalenzpunkt ins Gewicht. Es ergibt sich

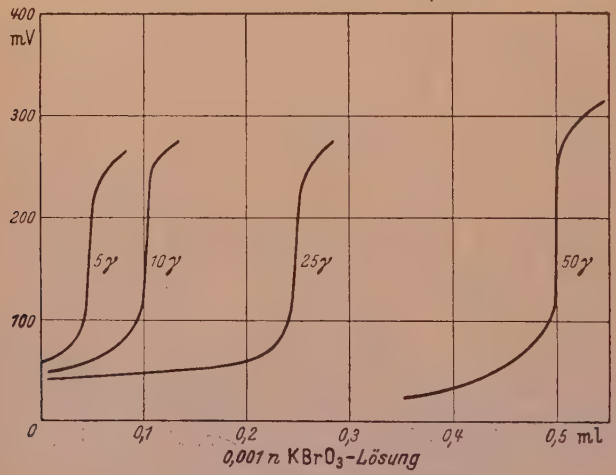


Abb. 75. Potentiometrische Mikrotitration.

daraus eine Unsymmetrie der Potentialkurve, die eine gewisse Ungenauigkeit bedingt. Diese Ungenauigkeit kann praktisch ausgeschaltet werden durch Verwendung relativ konzentrierter Maßlösungen unter Benutzung entsprechend genauer Mikrobüretten, so daß sich das Gesamtvolumen während der Titration nur unwesentlich ändert.

b) *Bestimmung der Erfassungsgrenze.* Vorversuche ergaben, daß eine Erhöhung der Säurekonzentration den Potentialsprung vergrößert. Infolgedessen wurde von der bei den Titrationen im „normalen" Maßstab üblichen Säurekonzentration (5–8% HCl) abgewichen und in 20–25% Salzsäure ent-

133, 390 (1928). Zusammenfassung: G. Rienäcker, „Potentiometrische Mikrotitration" im Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausg. v. E. Abderhalden, Abt. III, Teil A 2, S. 1913, Berlin und Wien 1930.

haltender Lösung titriert. Die Anwendung noch höherer Konzentrationen ist nicht ratsam, da dann der hohe HCl-Partialdruck stört und überdies infolge der durch HCl-Verlust bewirkten Änderungen der Wasserstoffionen-Aktivität eine Potentialkonstanz nicht zu erreichen ist.

Wir verfuhren folgendermaßen: 1 ml der Probelösung und 4,5 ml etwa 30%iger HCl wurden bei Zimmertemperatur unter mechanischem Rühren mit 0,001 n $KBrO_3$-Lösung titriert[1]. Die Potentiale stellten sich zu Beginn momentan ein, am Äquivalenzpunkt in etwa 10, höchstens 15 Sekunden. Die zugegebenen Portionen der Maßlösung betrugen in der Nähe des Äquivalenzpunktes 0,01 bis 0,02 ml. Die folgende Tabelle gibt den Verlauf der Titration von 50,1 und 5 γ Tl wieder; die Abb. 75 zeigt die Titrationskurven von 50,1, 25, 10 und 5 γ Tl.

Mikrotitration von Thallium

50,1 γ Tl					5 γ Tl				
ml 0,001 n $KBrO_3$-Lösung	Potential in mV I		II		ml 0,001 n $KBrO_3$-Lösung	Potential in mV I		II	
	mV	Δ mV	mV	Δ mV		mV	Δ mV	mV	Δ mV
0,00	—		—		0,00	56		75	
							7		7
0,40	32		3		0,02	64		80	
		15		5			29		9
0,44	47		10		0,03	71		87	
		24		13			120		70
0,46	62		15		0,04	100		96	
		183		164			30		70
0,48	86		28		0,05	220		166	
		26		92			8		21
0,50	269		192		0,06	250		236	
		15		18					
0,52	295		284		0,07	258		257	
0,54	310		302						

Über die Genauigkeit geben folgende Beleganalysen Auskunft:

Gegeben: 50 γ Tl, gefunden: 50,0 – 50,1 – 50,0 γ Tl;
10 γ Tl, gefunden: 10,3 – 10,5 – 10,2 γ Tl.
Mittlere Abweichung 3–4%.
5 γ Tl, gefunden: 4–5; 4,5–5,5; 4–5 γ Tl.

Zu der Titration von 5 γ Tl ist zu bemerken, daß die Versuchsanordnung unter diesen Umständen nur eine Ablesegenauigkeit von ± 8% gestattete. Doch zeigt eine Betrachtung des Potentialverlaufes, daß durch Verfeinerung der Anordnung, insbesondere der Bürette, die Genauigkeit noch erhöht und die Erfassungsgrenze durchaus noch gesenkt werden könnte.

[1] Angaben über die Apparatur siehe S. 464.

c) *Mikrotitration in Gegenwart von Eisen.* Die Bestimmungen in Gegenwart von Eisen ergaben ohne Phosphatzusatz auch im Mikromaßstabe die früher beobachteten schwankenden und im allgemeinen zu niedrigen Werte:

Gegeben: 50,1 γ Tl + 800 γ $Fe^{\cdots}$; gefunden: 49,6 – 48,6 – 49,6 – 49,4 γ Tl.
Gegeben: 50,1 γ Tl + 5 mg $Fe^{\cdots}$; gefunden: 51,3 – 49,6 – 48,6 – 49,0 γ Tl.

Durch Zusatz von Phosphat wird auch hier die Störung durch Eisen ausgeschaltet; für Mengen von 5 mg Fe erwiesen sich 100 mg $(NH_4)_2HPO_4$ als ausreichend:

Gegeben: 50,1 γ Tl + 5 mg $Fe^{\cdots}$ + 100 mg Phosphat;
gefunden: 51,5 – 49,9 – 49,6 – 50,0 γ Tl.
Mittlerer Fehler: — 0,3%, maximaler Fehler: + 0,8%, bzw. — 1,0%.

Die Potentialsprünge werden in Gegenwart von Eisen und Phosphat nicht wesentlich verkleinert, sie betragen über 100 mV.

III. Reagenzien, Apparatur, Arbeitsmethodik.

1. Reagenzien und Standardlösungen.

Zur Bereitung von Lösungen und bei den Titrationen wurden doppelt destilliertes Wasser und redestillierte Salzsäure p. a. benutzt.

Bromat: 0,1 n und 0,001 n $KBrO_3$-Lösungen hergestellt aus „Fixanal"-Präparaten.

Thalliumsulfat: Tl_2SO_4 wurde dargestellt aus technischem Thalliummetall; die Lösung in Schwefelsäure wurde mit H_2S von Blei und anderen Schwermetallen befreit, das auskrystallisierte Tl_2SO_4 war nach mehrfachem Umkrystallisieren völlig frei von Blei usw. und war nach Trocknung geeignet zur direkten Einwaage. Der Gehalt der durch Einwaage hergestellten Standardlösung wurde durch Titration mit Bromat kontrolliert, es ergab sich innerhalb der maßanalytischen Genauigkeit (± 0,15%) völlige Übereinstimmung. Die Standardlösungen enthielten 3,075 mg Tl/ml bzw. 50,1 γ Tl/ml.

Eisenchlorid: Standardlösungen aus „Fixanal"-Präparat.

2. Apparaturen.

Die potentiometrische Titration im „Normalmaßstab" wurde in Bechergläsern ausgeführt, das Rühren erfolgte mittels eines Glasrührers, der elektrisch betrieben wurde. Als Indikatorelektrode diente eine blanke Platinelektrode, als Bezugselektrode eine „gesättigte" Kalomelektrode unter Verwendung von 2 n H_2SO_4 als Zwischenelektrolyt. Die Potentialmessung geschah nach der Poggendorffschen Kompensationsmethode unter Benutzung eines „Ionometers" der Firma Lautenschläger, München; die Ablesung war auf etwa 0,5 mV genau. Die Maßlösung wurde aus einer Halbmikrobürette mit 1/50 ml-Teilung zugesetzt. Das Volumen der zu titrierenden Lösung betrug rund 150 ml.

Die potentiometrische Mikrotitration führten wir in einem Becherglaschen von etwa 7 ml Inhalt aus, in das entsprechend kleine Elektroden eintauchten. Das Becherglas war in einen passend ausgehöhlten Korkstopfen eingesetzt, der auf einer Drehscheibe angebracht war. Zum Durchmischen und Rühren während der Titration ließ man den Becher rotieren mit etwa 10 Umdrehungen/sec. Die Maßlösung befand sich in einer Mikrobürette mit einer Ablesegenauigkeit von 0,01 ml; 0,005 ml konnten noch gut geschätzt werden. Die Spitze des Bürettenhahns war capillar ausgezogen und tauchte in die Reaktionslösung ein, wodurch im Rahmen

der Ablesegenauigkeit beliebig kleine Reagensmengen entnommen werden konnten. Die Potentiale wurden in der eben angegebenen Weise gemessen. Das Volumen der zu titrierenden Lösung betrug rund 5 ml.

3. Titrationsvorschriften.

a) *Titration von etwa 20 bis 200 mg Tl in Gegenwart von Eisen:* Salzsäurekonzentration etwa 5–8%, durch Zusatz von 0,5 g $(NH_4)_2HPO_4$ sind bis zu 100 mg $Fe^{\cdots}$, durch 3 g $(NH_4)_2HPO_4$ bis über 1 g $Fe^{\cdots}$ komplex zu binden. Gesamtvolumen rund 150 ml. Bei Indikation mit Methylorange ist bei etwa 50–60° C und bei Tageslicht zu titrieren, die potentiometrische Titration erfolgt bei Zimmertemperatur. Etwa ausgefallenes TlCl löst sich während der Titration wieder auf, evtl. muß auf die Auflösung gewartet werden.

b) *Mikrotitration:* Die potentiometrische Mikrotitration erfolgt in 20–25% Salzsäure enthaltender Lösung unter Zusatz von 0,1 g $(NH_4)_2HPO_4$ zur Maskierung des Eisens. In einem Gesamtvolumen von 5 bis 6 ml wird in der oben angegebenen Apparatur bei Zimmertemperatur mit 0,001 n $KBrO_3$-Lösung titriert. Erfassungsgrenze rund 5 γ Tl, entsprechend rund 0,05 ml Maßlösung.

Eine Vorschrift zum Aufschluß organischen Materials und zur Vorbereitung solcher Proben für die Titration ist im folgenden Abschnitt gegeben.

IV. Potentiometrische Mikrobestimmung in organischem Material.

1. Vorbereitung der Probe.

Zum Aufschluß wurde die von Mach und Lepper angegebene Methode[1] benutzt, die für den vorliegenden Fall etwas modifiziert werden mußte. Das organische thalliumhaltige Material soll nach Mach und Lepper mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure (1 : 10) oxydiert und das dabei zur dreiwertigen Stufe oxydierte Thallium mit schwefliger Säure anschließend reduziert werden. Dieser Weg war im vorliegenden Fall nicht gangbar, da bei der Reduktion mit schwefliger Säure das im organischen Material stets vorhandene Eisen mitreduziert werden und bei der Titration einen Mehrverbrauch an Bromat verursachen würde.

In Blindversuchen überzeugten wir uns, daß tatsächlich bei dem Aufschlusse mit Schwefelsäure-Salpetersäure der größte Teil des Thalliums dreiwertig wird, so daß eine Reduktion unerläßlich ist. Wasserstoffperoxyd wäre grundsätzlich ein geeignetes Reduktionsmittel, da es in saurer Lösung Thallium quantitativ zur einwertigen Stufe reduziert, ohne dreiwertiges Eisen zu reduzieren, jedoch war es nicht möglich, den störenden Überschuß an Wasserstoffperoxyd vor der Titration in saurer Lösung auf einfache Weise zu entfernen.

Dagegen führte einfaches Kochen in verdünnt saurer Lösung vollständig zum Ziel: Nach dem Abrauchen der Oxydationssäure wurde mit Wasser aufgenommen und etwa 10 Minuten lang gekocht. Das Thallium war nach dieser Operation quantitativ reduziert, wie folgende Beleganalysen ausweisen:

Gegeben: 50,1 γ Tl, Zusatz von Eisen und von organischem Material in Form von Gerstengrütze.

Gefunden: 49,6 — 50,5 — 49,6 — 50,5 — 50,5 — 50,6 γ Tl.

2. Analyse thalliumhaltiger Schädlingsbekämpfungsmittel.

Auf Grund dieser Vorversuche ergibt sich folgendes Verfahren zur Bestimmung des Thalliums in Giftpräparaten und ähnlichem Material:

Geeignete Mengen, z. B. 5 g Giftweizen, werden mit Schwefelsäure-Salpetersäuremischung 1 : 10 im schräggestellten Kjeldahlkolben vorsichtig und nach Beendigung

[1] Mach, F. u. W. Lepper: diese Z. **68**, 36 (1926); Lepper, W.: diese Z. **79**, 321, (1930).

des anfänglich starken Schäumens kräftig erhitzt. Sobald die Salpetersäure ver-braucht ist, wird in die heiße Schwefelsäure Kaliumnitrat in kleinen Portionen vorsichtig eingetragen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist die verkohlte Substanz entfärbt; nunmehr wird so weit wie möglich abgeraucht. Nach dem Abkühlen wird mit dem 15fachen Volumen Wasser aufgenommen, zur Reduktion 10 Minuten lang gekocht und schließlich im Meßkolben aufgefüllt, im angegebenen Falle auf 250 ml, bei sehr geringem Tl-Gehalt auf ein kleineres Volumen. Bei sehr geringem Thalliumgehalt der Probe führt man besser die Oxydation durch vor-sichtiges Zutropfen von Salpetersäure statt durch Eintragen von Kaliumnitrat zu Ende, da das sich bildende Kaliumsulfat in größerer Konzentration den Potentialsprung bei der Titration verkleinert. Da man ferner bei sehr geringen Thalliumgehalten der Probe einen verhältnismäßig großen Teil der Aufschlußlösung zur Titration benutzen muß, füllt man im Meßkolben nicht mit Wasser, sondern mit 20–25%iger Salzsäure auf, um eine Vergrößerung des Volumens der Titrationslösung durch den sonst vor der Titration notwendigen Salzsäurezusatz zu vermeiden. Bei größeren Mengen Thallium verbietet sich hingegen die Auffüllung mit Salzsäure, da sonst im Meßkolben TlCl ausfallen könnte. Aliquote Mengen der Probelösung werden nun in der oben angegebenen Weise potentiometrisch titriert.

Der Thalliumgehalt eines käuflichen Giftweizens (Marke „Orwin" der Firma K. Krehayn, Berlin) wurde aus 6 verschiedenen Proben ermittelt, er betrug im Durchschnitt etwa 7,6 mg Tl pro g Weizen; Abweichungen vom Mittelwert +17% —10%.

3. Bestimmung des Thalliums in tierischem Material.

Zur Untersuchung standen die Leichen dreier weißer Mäuse zur Verfügung. Maus I war auf natürliche Weise eingegangen, die Mäuse II und III an Thalliumvergiftung. Um die Verteilung des Thalliums im Organismus festzustellen, wurde nicht der Gesamtgehalt des Thalliums im Tier bestimmt, sondern nach Sektion getrennt in folgenden Teilen:

1. Balg, Kopf, Extremitäten usw.,
2. Magen, Darm,
3. Leber,
4. Herz, Lunge,
5. Nieren.

Der Aufschluß erfolgte ohne Schwierigkeit in der oben angegebenen Weise; das Calciumsulfat, welches sich beim Aufschluß des Skelettes abschied, störte die Bestimmungen in keiner Hinsicht. Nach dem Aufschluß wurden die betreffenden Lösungen, wie oben angegeben, gleich mit Salzsäure auf das gewünschte Volumen aufgefüllt. Die Mikrotitration erfolgte nach der auf S. 465 gegebenen Vorschrift unter Zusatz von jeweils 100 mg Phosphat. Bei der nicht mit Thallium vergifteten Maus I war in keiner Titration ein Bromatverbrauch festzustellen, so daß Korrekturen durch Blindwerte nicht erforderlich waren. Das Ergebnis der Analysen der Tiere II und III gibt die folgende Übersicht:

Die im Vergleich zum Gesamtorganismus doch verhältnismäßig kleine Leber enthält neben dem Magen und dem Darm also einen beträchtlichen Teil des Giftes. Diese Beobachtung steht durchaus im Einklang mit Angaben der Literatur[1].

Die auf 1 kg Körpergewicht bezogene letale Menge ist nach Literaturangaben bei verschiedenen Tieren verschieden groß; es ist bei solchen Angaben aber durchaus nicht sicher, ob das betreffende Tier vor dem Tode nicht eventuell mehr als die letale Dosis zu sich genommen hatte. Eine Maus geht durch 0,6 mg Tl ein, d. h. je

[1] Stuzzi, F.: Boll. chim. farm. **1896**, 673; zitiert nach dieser Z. **38**, 541 (1899). Bochkor, A.: Ann. med. lég. etc. **17**, 1 (1937).

Maus II	Balg, Kopf, Extremitäten	Magen, Darm	Leber	Herz, Lunge	Nieren
Vol. der Lösung	100 ml	100 ml	10 ml	20 ml	20 ml
entnommen	2 ml	4 ml	2 ml	2 ml	5 ml
gefunden	14 γ	53,4 γ	64,5 γ	6 γ	
	15 γ	53,5 γ	64,5 γ	6 γ	
Gesamtgehalt an Tl	0,725 mg	1,34 mg	0,323 mg	0,06 mg	—
Maus III					
Vol. der Lösung	100 ml	50 ml	20 ml	20 ml	20 ml
entnommen	2 ml	2 ml	1 ml	5 ml	5 ml
gefunden	22,0 γ	42,5 γ	32,5 γ	—	—
	22,7 γ	42,5 γ	33,0 γ		
Gesamtgehalt an Tl	1,12 mg	1,06 mg	0,654 mg	—	—

kg Körpergewicht würden etwa 30 mg Tl letal wirken; für ein Schaf wird diese Menge mit 16 mg/kg angegeben, für Hunde mit 6 mg/kg.

Aus Berichten über Vergiftungsfälle bei Menschen kann man folgern, daß auch beim Menschen die tödliche Menge je kg Körpergewicht in der gleichen Größenordnung liegt. Ein 8jähriges Kind starb nach Einnahme von 240 mg Tl, also von rund 10 bis 12 mg/kg; zwei andere Vergiftungen waren durch 8 mg Tl/kg bzw. 20 mg Tl/kg tödlich verlaufen[1].

V. Zusammenfassung.

Die Titration des einwertigen Thalliums mit Bromat ist bei Zusatz von Phosphat auch in Gegenwart von Eisen möglich. Es werden Vorschriften für die Titration in normalem Maßstabe unter Indikation mit Methylorange und unter potentiometrischer Indikation gegeben.

Für die Zwecke der toxikologischen Analyse wird ein Verfahren zur potentiometrischen Mikrotitration des Thalliums mit Bromat, auch in Anwesenheit von Eisen, angegeben; es sind so Thalliummengen bis herab zu 5 γ Tl zu bestimmen. Vorschriften zum Aufschluß organischen Materials werden mitgeteilt und auf die Untersuchung von Giftpräparaten und von Tierleichen angewendet; bei den untersuchten vergifteten Tieren (Mäusen) wird die Verteilung des Thalliums im Organismus angegeben.

Rostock, Chemisches Institut der Universität.

[1] Fridli, F.: Dtsch. gerichtl. Medizin **15**, 486 (1930); nach E. Hesse im Handbuch der experimentellen Pharmakologie III/3, 2177 (1934); siehe auch: Osten, H.: Sammelber. in „Sammlung von Vergiftungsfällen" **11**, C 56 (1940).

Konduktometrische Bestimmung des Ammoniaks und der Phosphorsäure in Ammoniumsalzen.

Von

Gerhart Jander, Christa Gensch und Horstmar Hecht.

Chemisches Institut der Universität Greifswald.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 16. Februar 1948.)

Die konduktometrische Maßanalyse hat in vielen Fällen eine wesentlich Vereinfachung und Verbesserung analytischer Methoden möglich gemach insbesondere auch im Hinblick auf die betriebstechnisch wichtige Forderu der Schnelligkeit des Verfahrens. Unter diesem Gesichtspunkt wurde d als solche schon bekannte Ammoniakbestimmung (Verdrängungstitration vor allem hinsichtlich der Anwendbarkeit in den verschiedensten Konze trationsbereichen und der hierbei erreichbaren Genauigkeit, wie auch Gegenwart verschiedener Anionen, besonders Phosphat, untersucht. D Kurventyp in Gegenwart von Phosphorsäure wurde auch bereits v Jander und Pfundt[2] angegeben, ohne daß aber die Möglichkeiten ein praktischen Verwertung als analytisches Verfahren zur Ammoniak- u Phosphorsäure-Bestimmung näher untersucht wurden, wie es in den folge beschriebenen Analysenreihen durchgeführt worden ist. Hierbei wurd zunächst reine Salze als Analysensubstanz zugrunde gelegt und nach Vari tion des Anions auch der Ammoniakgehalt definierter Mischungen dies Salze bestimmt sowie die Möglichkeiten einer gleichzeitigen Phospha bestimmung klargelegt.

Bestimmung des Ammoniaks in Ammoniumsalzen.

Versetzt man Ammoniumsalzlösungen mit einer starken Lauge, so wir das Ammoniak als schwache Base aus seiner Verbindung verdrängt; da Ammonium-Ion wird durch das Kation der Lauge ersetzt, z. B. im Sinn folgender Gleichung:

$$\text{a)} \qquad NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_4OH.$$

Wesentlich für den Kurvenverlauf ist deshalb der Unterschied der Ionen beweglichkeit des Ammonium-Ions und des Laugenkations. Die Ionen

[1] Dutoit, P.: Bull. Soc. chim. France (4) **7**, Anhang (1910); Pfundt, O.: Z. angew Chem. **46**, 218 (1933); Jander, G. u. O. Pfundt: Die konduktometrische Maßa analyse. Enke, Stuttgart 1945.

[2] Jander, G. u. O. Pfundt: Z. angew. Chem. **39**, 856 (1926).

eweglichkeiten, die uns in diesem Zusammenhang interessieren, haben ir eine Temperatur von 18°C folgende Werte:

$NH_4^{\cdot}$	63,60
$K^{\cdot}$	63,65
$Na^{\cdot}$	42,60
$Li^{\cdot}$	32,55
$\frac{1}{2}\,Ba^{\cdot\cdot}$	54,35.

ie Verwendung von Lithiumhydroxyd würde demnach den günstigsten urvenverlauf, d. h. den kleinsten Schnittwinkel ergeben. Da jedoch Natronauge in reiner, carbonatfreier bzw. carbonatarmer Form leichter zugänglich t, wird man diese im allgemeinen der Anwendung von LiOH vorziehen. ie Abb. 76 zeigt den Kurventyp, den man bei der Titration eines Ammo-

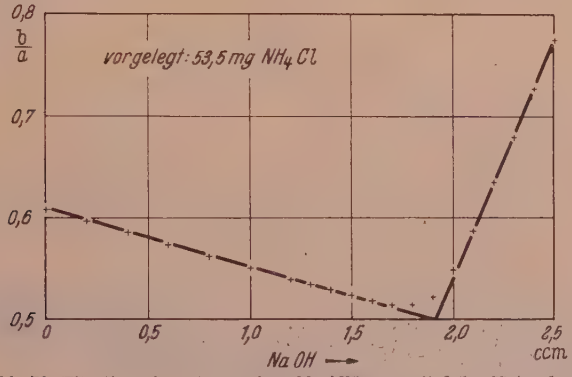


Abb. 76. Titration einer Ammoniumchloridlösung mit 0,5 n Natronlauge.

iumsalzes mit Natronlauge erhält. Auf die schwach gegen die Reagenschse geneigte Verdrängungsgerade folgt die durch den Laugenüberschuß edingte, steil ansteigende Reagensgerade. In der Nähe des Äquivalenzunktes macht sich die Leitfähigkeit des in Freiheit gesetzten Ammoniaks urch ein gebogenes Übergangsstück bemerkbar.

Bestimmung in Ammoniumchlorid.

Wir führten nun systematische Versuchsreihen an reinen Substanzen durch. Beginnend mit größeren Konzentrationen gingen wir zu allmählich kleiner werdenden Einwaagen über. Wir titrierten Lösungen von:

1. NH_4Cl	2. $(NH_4)_2SO_4$
3. $NH_4H_2PO_4$	4. $(NH_4)_2HPO_4$.

Die verwandte Natronlauge war gegen eine Lösung von Ammoniumchlorid . a. genau bekannter Konzentration eingestellt. Das Volumen der vorelegten Lösung betrug jeweils 40 (bzw. 30) ml, bei den Mikrotitrationen

5 ml. In Tab. 1 sind die Daten der Titrationen von Ammoniumchlorid lösungen mit Natronlauge zusammengestellt.

Tabelle 1.

Titrationen von Ammoniumchloridlösungen verschiedener Konzentration.

Nr.	Normalität der vorgelegten Lösung	Einwaage an NH_4Cl in mg	Einwaage an NH_3 in mg	verbr. ml	erwartet ml	gef. % NH_3 (erw. 31,38)	% Abw. v. erw. Wert	Vergleichs-Widers in Ohm
	40 ml							
1	0,05 . . .	107,0	34,06	3,86	3,85	31,48	+ 0,32	100
2	0,025 . . .	53,5	17,03	1,925	1,924	31,40	+ 0,06	100
3	0,01 . . .	21,4	6,8	0,773	0,770	31,53	+ 0,48	200
4	0,005 . . .	10,7	3,4	0,383	0,3848	31,24	— 0,45	400
5	0,003 . . .	6,687	2,13	0,240	0,2404	31,33	— 0,16	1000
	30 ml							
6	0,0025 . .	4,012	1,278	0,144	0,1443	31,33	— 0,16	1000
						erw.		
	5 ml					31,83		
7	0,008	2,14	0,68	0,078	0,07803	31,81	— 0,06	1000
8	0,002 . . .	0,535	0,17	0,207	0,206	32,00	+ 0,53	3000
9	0,001 . . .	0,2675	0,085	0,1015	0,103	31,38	— 1,41	4000
10	0,0005 . .	0,1337	0,0426	0,236	0,233	32,18	+ 1,10	7000

Der Mittelwert aus den Titrationen 1–6 beträgt 31,38% NH_3. Die Genauigkeit der Methode wurde nach den beiden folgenden Formeln berechnet („Methode der kleinsten Quadrate"):

$$F_E = \pm \sqrt{\frac{f_1^2 + f_2^2 + \cdots f_n^2}{n - 1}}$$ Mittlerer Fehler der Einzelmessung;

$$F_M = \pm \frac{F_E}{\sqrt{n}}$$ Mittlerer Fehler des Mittelwertes oder „Genauigkeit" der Methode.

Demnach beträgt die Genauigkeit der hier angewandten Bestimmungsmethode: 31,38 ± 0,046 oder 31,38 ± 0,15%.

Die Versuche 7–10 wurden in einem Mikrogefäß in 5 ml Lösung durchgeführt. Das Einbringen der Probe erfolgte stets durch anteilweise vorgenommenes Einmessen von einer Ammoniumsalzlösung genau bekannter Konzentration. Bei den Bestimmungen 1–7 wurde mit 0,5 n Natronlauge, bei 8 und 9 mit 0,05 n Natronlauge und bei 10 mit 0,01 n Baritlauge titriert. Wie aus den Versuchen 7–10 hervorgeht, ließen sich Ammoniakbestimmungen in Ammoniumchloridlösungen mit befriedigender Genauigkeit bis zu Mengen von ca. 0,17 mg NH_3 durchführen. Bei kleineren Einwaagen muß mit größeren Fehlern gerechnet werden (vgl. Nr. 9 und 10). Unter 45 γ NH_3 ist die Methode kaum noch anwendbar, denn hier (vgl. Nr. 10) liegt bereits

ine gewisse Unsicherheit beim Zeichnen der Geraden vor, wie auch aus em entsprechenden Kurvenbild Abb. 77 ersichtlich ist. Es liegen nur noch enige Punkte auf einer Geraden. Die Bestimmung noch kleinerer Mengen cheiterte also an dem immer größer werdenden, gebogenen Übergangs-

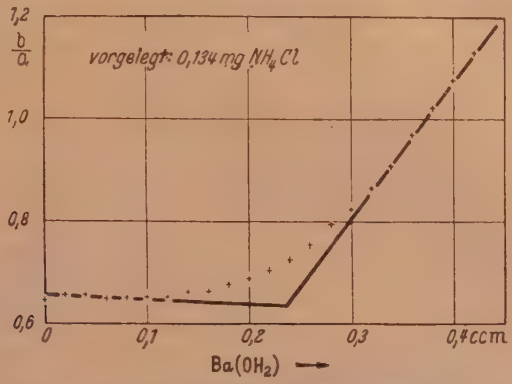


Abb. 77. Titration einer Ammoniumchloridlösung geringer Konzentration mit 0,01 n Baritlauge oder Natronlauge.

ebiet und außerdem an dem mit einfachen Mitteln nicht ganz auszuschal- nden Einfluß der Kohlensäure. Auf letzteren Punkt kommen wir weiter nten noch zurück.

Bestimmung in Ammoniumsulfat.

Die ganz analogen Versuche mit Ammoniumsulfatlösungen brachten bis u Mengen von 1,7 mg NH_3 gute Werte. Die Genauigkeit betrug hier 25,78 $\pm$ 0,0375 bzw. $\pm$ 0,145%, die Abweichung des Mittelwertes von der Theorie etrug $\pm$ 0,00%. Der Kurvenverlauf ist dem der Ammonchloridtitrationen anz gleich.

Einfluß der Kohlensäure.

Mit steigender Verdünnung machte sich ganz allgemein bei den Ammo- iakbestimmungen der Einfluß der letzten Reste nicht völlig ausschließ- arer Kohlensäure mehr und mehr bemerkbar. Dasselbe wurde bei der Ver- endung von nicht frisch ausgekochtem Wasser beobachtet. Im Kurven- erlauf drückte sich dieser Effekt durch einen anfänglichen, leichten An- tieg aus (vgl. Abb. 77). Er ist bedingt durch die Neutralisation der schwa- hen Kohlensäure. Wir versuchten den Einfluß der Kohlensäure durch Ver- endung von Baritlauge statt Natronlauge, durch Titration bei 0° C oder urch Zusatz von Aceton zurückzudrängen. Es wurden jedoch durch diese bänderungen keine Erfolge erzielt. – Zur Bestätigung unserer Annahme, aß die beschriebene Erscheinung auf die Gegenwart der Kohlensäure zu- ückzuführen ist, wurden einige Titrationen unter Zusatz von Wasser, das it CO_2 gesättigt war, durchgeführt. Die Kurven zeigen ebenfalls einen

Anstieg beim Beginn der Titration, und zwar in noch bedeutend verstärk tem Maße. Die NH_3-Werte sind infolgedessen völlig unbrauchbar; sie falle durchweg zu hoch aus.

Bestimmung in Ammoniumphosphaten.

Wir wandten uns dann der Analyse der beiden Ammoniumphosphat $(NH_4)H_2PO_4$ und $(NH_4)_2HPO_4$ zu, da diese – vor allem das letztere – ein besondere Rolle als Düngemittel spielen. Bei der Titration des primäre Phosphats wird der in Abb. 78 wiedergegebene Kurventyp erhalten. Ma sieht zu Beginn einen ansteigenden Ast, der auf die Bildung von sekundären Natrium-Ammonium-Phosphat zurückzuführen ist, nach der Gleichung:

b) $$NH_4H_2PO_4 + NaOH = NaNH_4HPO_4 + H_2O.$$

Anschließend folgen die Verdrängungsgerade und die Reagensgerade. De Ammoniakwert ergibt sich also aus dem mittleren Kurvenabschnitt. Be Verwendung von reinem primären Ammoniumphosphat hat die Projektio des ersten Kurvenabschnittes die gleiche Länge wie die des zweiten, für di Ammoniakbestimmung wichtigen Astes. Bei dieser Art der Kurvenform wird nun, wie wir sehen, der Verdrängungsabschnitt von 2 (!) gebogene

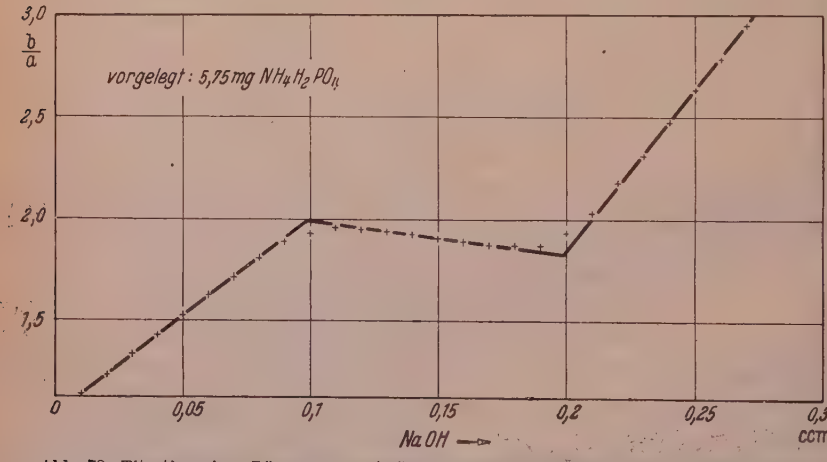


Abb. 78. Titration einer Lösung von primärem Ammoniumphosphat mit 0,5 n Natronlauge.

Übergangsgebieten eingegrenzt, im Gegensatz zu den Titrationen vo Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat. Es stehen zum Zeichnen de Geraden (in der Form einer Wendetangente) weniger Punkte zur Verfügung und man könnte meinen, daß man deshalb mit weniger großer Sicherhei die Lage der Schnittpunkte bestimmen kann. Die Versuche haben jedoch ergeben, daß auch hier durchaus befriedigende Ergebnisse erzielt werde können. Erst bei kleineren Einwaagen wurden die Abweichungen größer

Die Genauigkeit betrug $\pm$ 0,25%. Die Grenze der guten Bestimmbarkeit lag wieder bei etwa 1,7 mg NH_3 – die Verwendung von Baritlauge ist bei den Phosphaten nicht möglich. Es fallen Niederschläge von offensichtlich nicht genau definierter Zusammensetzung aus, so daß die gefundenen NH_3-Werte in keinem äquivalenten Verhältnis zur berechneten Menge standen. Gleiche Titrationen zeigten keine Übereinstimmung in der Länge des dem Ammoniakgehalt entsprechenden Astes. Um die Verdrängungsreaktion unabhängig von der Fällung von Bariumphosphat zu machen, wurden vor Beginn der Titration äquivalente Mengen Bariumchlorid zugesetzt. Es lagen also jetzt von vornherein genügend Barium-Ionen zur Ausfällung vor. Trotzdem erzielten wir keine brauchbaren Ergebnisse.

Der Kurvenverlauf bei der Bestimmung von sekundärem Ammoniumphosphat sollte der gleiche sein, wie ihn Abb. 76 gezeigt hat. Es müßte sofort die abfallende Verdrängungsgerade beginnen. Bei unseren Untersuchungen wurde jedoch zunächst stets ein kurzer ansteigender Ast beobachtet, obgleich wir von einem Präparat „zur Analyse" ausgegangen waren. Außerdem zeigten Vergleichsbestimmungen nach der KJELDAHL-Methode weder Übereinstimmung mit den konduktometrisch erhaltenen NH_3-Werten, noch entsprachen sie dem theoretisch geforderten Wert. Nach diesem war der nach KJELDAHL gefundene Ammoniakgehalt zu niedrig, der konduktometrisch erhaltene zu hoch, was auch schon der Kurvenverlauf erwarten ließ. Legen wir unseren weiteren Überlegungen die KJELDAHL-Werte sowie die Kurvenform der konduktometrischen Titrationen zugrunde, so ist daraus zu schließen, daß das Salz infolge von Ammoniakabgabe teilweise in primäres Phosphat übergegangen war, also nicht genau der formelmäßigen Zusammensetzung entsprach. – Da auch in der Praxis damit zu rechnen ist, daß ein zu analysierendes sekundäres Ammonphosphat stets mehr oder weniger große Mengen primäres Salz enthält, mußten wir selbstverständlich versuchen, auch hier zu genauen und zuverlässigen Ergebnissen zu kommen. Zu diesem Zweck wurden die Bestimmungen unter Zusatz von Säure ausgeführt, zumal in der Technik sowieso meist saure Lösungen vorliegen werden. Abb. 4 zeigt den Reaktionsverlauf bei einer derartigen Titration. Durch den Zusatz von Säure wird das sekundäre Salz in primäres übergeführt, nach der Gleichung:

$$c) \qquad (NH_4)_2HPO_4 + HCl = NH_4Cl + NH_4H_2PO_4.$$

Wird ein Säureüberschuß angewandt (Abb. 79), so hat die Kurve drei Schnittpunkte, bzw. vier Geraden, und zwar: eine steil abfallende Neutralisationsgerade, während der der Säureüberschuß neutralisiert wird; vom ersten bis zweiten Schnittpunkt wird das primäre in sekundäres Phosphat übergeführt; anschließend folgt die Verdrängungsgerade und endlich die Reagensgerade. Eine derartige unter Säurezusatz durchgeführte Versuchsreihe ergab recht befriedigende Ergebnisse. Die Genauigkeit betrug $\pm$ 0,1%, die Abweichung vom berechneten Wert 0,16%.

Bestimmung in Ammoniumsalzmischungen.

Wir gingen nun dazu über, Mischungen verschiedener Ammoniumsalze zu titrieren, unter besonderer Berücksichtigung der in der Technik vorkommenden Zusammensetzungen, und zwar:

1. $NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4$ 2. $NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2SO_4$
3. $NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2HPO_4$ 4. $(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4$.

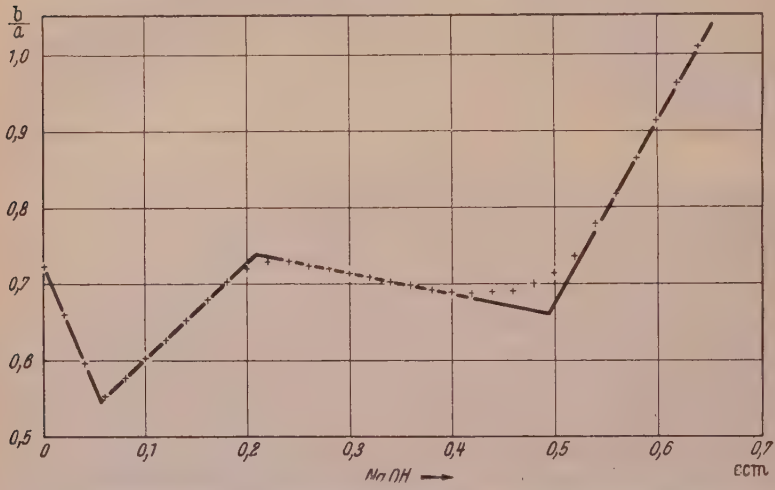


Abb. 79. Titration einer mit HCl angesäuerten Lösung von sekundärem Ammoniumphosphat mittels Natronlauge.

Es wurden bei allen Kombinationen gute Ergebnisse erhalten, auch bei sehr kleinen Konzentrationen. – Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die quantitative NH_3-Bestimmung in reinen Ammoniumsalzen sowie deren Mischungen keine Schwierigkeiten bot.

Gleichzeitige Bestimmung des Ammoniaks und der Phosphorsäure.

Handelt es sich um Titrationen von Lösungen einfacher reiner Ammoniumsalze, so läßt sich natürlich aus den gefundenen Ammoniakwerten ohne weiteres auch die Menge des dazugehörigen Anions berechnen. Haben wir jedoch Gemische verschiedener Ammoniumsalze vorliegen, so ist es notwendig, die entsprechenden Anionen gesondert zu bestimmen. Hierbei war für uns der Phosphatgehalt von besonderem Interesse. Wir greifen noch einmal auf den Kurventyp der Abb. 79 zurück. Der Abschnitt B–C stellt die Überführung des primären Phosphats in sekundäres dar. Seine Projektion auf die Reagensachse hat – wie erwähnt – bei der Titration von reinem primären Ammoniumphosphat die gleiche Länge wie die der Verdrängungsgeraden, denn es werden ja für beide Vorgänge genau äquivalente Laugenmengen verbraucht, entsprechend den beiden Gleichungen:

d) $NH_4H_2PO_4 + NaOH = NaNH_4HPO_4 + H_2O$

e) $NaNH_4HPO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + NH_4OH.$

Bei der Titration von reinem sekundären Ammoniumphosphat hat hingegen die Projektion des Abschnitts B–C nur die halbe Länge wie die der Verdrängungsgeraden. Denn wie ohne weiteres auch aus der Gleichung c) hervorgeht, titrieren wir ja in Wirklichkeit nicht sekundäres Ammoniumphosphat, sondern äquivalente Mengen Ammoniumchlorid und primäres Ammoniumphosphat. In den Kurvenabschnitt B–C geht daher nur der Anteil an primärem Phosphat ein, während die Verdrängungsgerade sowohl den Ammoniakgehalt dieses als auch den vom Ammoniumchlorid erfaßt. Der Abschnitt B–C ist daher ein Maß für die Phosphorsäuremenge. Diese Tatsache bildet die Grundlage für die Möglichkeit der Bestimmung des Ammoniak- und Phosphorsäuregehaltes nebeneinander durch eine einzige Titration. Bei den von uns durchgeführten Versuchen wurde für die verschiedensten oben angegebenen Zusammensetzungen (2, 3 und 4) eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt. Bei einer Mischung von primärem und sekundärem Ammoniumphosphat kann auch deren gegenseitiges Mengenverhältnis angegeben werden, denn der erste ansteigende Kurvenast gibt ja die Menge des primären Phosphats an. Hierbei wird selbstverständlich ohne Säurezusatz titriert. Titrationsbeispiele von Bestimmungen der Phosphorsäure werden in Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2.

Bestimmung der Phosphorsäure in verschiedenen Mischungen von Ammoniumsalzen.

Nr.	Zusammensetzung (Einwaage in mg)	verbr. ml an 0,5 n NaOH	mg P_2O_5 gefunden	mg P_2O_5 berechnet	% Abw. vom ber. Wert
1.	$NH_4H_2PO_4 + (NH_4)_2SO_4$				
a)	5,7515 + 1,3214	0,098	3,547	3,549	— 0,056
b)	5,7515 + 2,6428	0,098	3,547	3,549	— 0,056
2.	$(NH_4)_2SO_4$ +„$(NH_4)_2HPO_4$“[1]				
a)	2,6428 + 3,302	0,0495	1,791	1,787	+ 0,22
b)	13,214 + 19,81	0,296	10,71	10,69	+ 0,18
3.	$NH_4H_2PO_4$ +„$(NH_4)_2HPO_4$“	Anteil an primärem Phosphat:			
	5,7515 + 3,302	0,10	3,62	3,647	— 0,74

Faktor der 0,5n Natronlauge: log F = 0,0085.
Die Versuche 2a) und b) sind unter Zusatz von Säure ausgeführt.

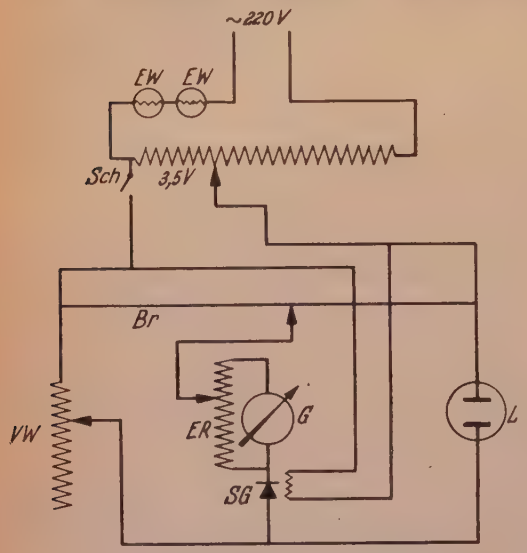
Die durchschnittliche Abweichung des erhaltenen P_2O_5-Wertes vom berechneten Wert betrug bei diesen Bestimmungen wechselnder Zusammensetzung $\pm$ 0,25%.

[1] Mit „$(NH_4)_2HPO_4$“ ist ein Salz gemeint, das geringe Mengen primäres Phosphat enthält.

Apparatur und Durchführungsmethode.

Bei allen mit Natronlauge durchgeführten Titrationen war eine gute und schnelle Einstellung der Leitfähigkeit zu beobachten, d. h. die Galvanometereinstellung blieb schon nach höchstens einer Minute konstant. Eine Titration, bei der Ammoniak und Phosphorsäure gleichzeitig bestimmt wurden, dauerte höchstens 30 Minuten, die einfache NH_3-Titration etwa 15 Minuten. Aus den Fehlerangaben geht hervor, daß die von der Praxis geforderte Genauigkeit erreicht wurde.

Die vorliegenden Messungen wurden mit einer Apparatur mit Schwinggleichrichter[1] durchgeführt. Abbildung 80 zeigt das Schaltschema. Es handelt sich um



EW = Eisenwasserstoffwiderstände
Sch = Stromschlüssel
Br = Meßbrücke
VW = Vergleichswiderstand
ER = Empfindlichkeitsregler
G = Galvanometer
SG = Schwinggleichrichter
L = Leitfähigkeitsgefäß

Abb. 80. Leitfähigkeitsapparatur mit Schwinggleichrichter.

eine Brückenschaltung zum Anschluß an Wechselstrom. Das Galvanometer G wird durch den Schwinggleichrichter SG nur während einer Halbperiode des Wechselstromes in die Meßleitung eingeschaltet. Die Zunge des Gleichrichters wird auf elektromagnetischem Wege in Schwingungen versetzt und schlägt dabei auf einen Kontaktstift auf. In Verbindung mit dem von uns verwendeten Lichtmarkengalvanometer erhält man mit dieser Schaltung die höchste für visuelle Leitfähigkeitstitrationen bisher erreichte Empfindlichkeit. Die Bedienung bietet keine Schwierigkeiten. – Um Schwankungen der Meßspannung auszugleichen, sind Eisen-Wasserstoff-Widerstände EW in die Apparatur eingebaut. Als Meßdraht wurde eine waagerecht gelagerte Walzenbrücke Br verwendet. Als Vergleichswiderstand VW dienten Dekaden-Widerstände von 100 bis 7000 Ohm. Bei unseren Messungen erfolgten die Ablesungen nach der visuellen Minimummethode. Die Brückenverhältnisse b/a wurden Tabellen entnommen (Kohlrausch, Praktische Physik). Der Meßstrom blieb während der Titration eingeschaltet. Wo keine besonderen Angaben gemacht sind, wurden die Titrationen bei Zimmertemperatur ausgeführt. Als Titerlösungen

[1] Vgl.: Jander, G. u. O. Pfundt: Die konduktometrische Maßanalyse, Seite 68; Enke: Stuttgart, 1945.

dienten kohlensäurefreie 0,5 oder 0,05 normale Natronlauge oder 0,01 normale Baritlauge. Zum Verdünnen der Lösungen wurde doppelt destilliertes und frisch ausgekochtes Wasser verwendet. Die Leitfähigkeitsgefäße hatten die im allgemeinen übliche Form eines Reagensglases und ein Fassungsvermögen von 30 bis 40 bzw. 5 ml. – Da die Leitfähigkeit von der Temperatur abhängig ist, muß darauf geachtet werden, daß diese während der Titration konstant bleibt. Die Dauer der Titration soll man nicht unnötig lange ausdehnen und möglichst immer nach gleichen Zeiten nach der Reagenszugabe ablesen. Bei den Mikrobestimmungen wurden Büretten von 1 ml Inhalt mit 0,01 ml-Teilung verwandt; ± 0,002 ml konnten geschätzt werden.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Genauigkeit hat die Gegenwart größerer Mengen an Fremdelektrolyten, vor allem starker Säuren und Laugen; denn hierdurch werden die relativen Leitfähigkeitsänderungen kleiner. Wird also z. B. unter Säurezusatz titriert, so ist dessen Menge möglichst einzuschränken und nur so viel zuzugeben, wie für das genaue Zeichnen des Neutralisationsastes notwendig ist.

Zusammenfassung.

Es wird die konduktometrische Ammoniakbestimmung in Ammoniumsalzen besonders im Hinblick auf ihre Genauigkeit bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Außerdem wird die Möglichkeit der gleichzeitigen Phosphorsäurebestimmung nachgewiesen.

Eine neue Sulfat-Bestimmungsmethode.

Von

C. Mahr und K. Krauss.

Mitbearbeitet von Margarete Fahnenbrock.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 31. Januar 1948.)

Zu den häufigst bearbeiteten analytischen Problemen dürfte die Sulfatbestimmung gehören, ohne daß bis heute eine in jeder Hinsicht befriedigende Lösung bekannt wäre. Es ist daher jede neue Methode, die auf dieses Problem angewendet wird, von Interesse, selbst wenn sie nicht eine endgültige Lösung aller Schwierigkeiten bedeutet, sondern, wie die im folgenden erörterte Arbeitsweise, nur in bestimmten Fällen mit Vorteil anwendbar ist.

Im Rahmen der Untersuchungen über die Anwendung anorganischer Komplexverbindungen in der analytischen Chemie wurde bemerkt, daß die gemischten Halogenid-Sulfate des Kobalt-Hexamin-Ions in der Literatur[1]

[1] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., „Die Amine des Kobalts".

als ziemlich schwer löslich beschrieben werden. Die mit 0,01055 Mol/L bei 0° angegebene Löslichkeit von $[Co(NH_3)_6]ClSO_4$ entsprechend rund 1 g SO_4''/L ist natürlich noch viel zu groß, um die Verbindung zu einer quantitativen Bestimmung brauchbar zu machen. Von uns durchgeführte Löslichkeitsbestimmungen des entsprechenden Bromides $[Co(NH_3)_6]BrSO_4$ ergaben bei 20° eine Löslichkeit von 0,01047 Mol/L, Bestimmungen der Fällungsempfindlichkeit ließen ein weiteres Absinken der Löslichkeit beim Übergang zum Jodid erkennen, jedoch ist auch dessen Löslichkeit in Wasser noch viel zu groß für quantitative Zwecke. Es war aber zu erwarten, daß bei diesen Salzen, die aus zum Teil hochgeladenen, stark abgeschirmten und wenig deformierbaren Ionen aufgebaut sind, die Löslichkeit eine besonders starke Verminderung zeigen würde, wenn man das Wasser zum Teil durch ein organisches Lösungsmittel ersetzte.

Bestimmungen der Grenzkonzentration verdünnter Sulfatlösungen, die Aceton, Methanol, Äthanol oder Isopropanol im Volumverhältnis 2 : 1 bzw. 3 : 2 zum Wasser enthielten, zeigten noch Fällungen der Kobalthexaminhalogen-sulfate bei Verdünnungen, bei denen die $BaCl_2$-Reaktion in Wasser bereits versagte. Alkalisalze sowie Verbindungen der meisten Schwermetalle sind in Alkohol- bzw. Aceton-Gemischen dieser Konzentration noch ausreichend löslich. Die erste Voraussetzung einer quantitativ-analytischen Anwendung der Reaktion war damit gegeben.

Zur Ausarbeitung als Sulfatbestimmung wurde das Bromid gewählt, da es schwerer löslich ist als das entsprechende Chlorid, beim noch weniger löslichen Jodid aber Störungen durch Autoxydation oder Oxydationsmittel zu befürchten waren.

Als exakte Grundlage für die Auswahl und die Feststellung der notwendigen Konzentration des organischen Lösungsmittels wären direkte Löslichkeitsbestimmungen von $[Co(NH_3)_6]BrSO_4$ in wäßrig-alkoholischen Lösungen vorteilhaft gewesen. Unsere Versuche in Aceton-Wassergemischen waren jedoch nur bis zu einer Konzentration von 10 Volum% Aceton erfolgreich. Hier ergab sich bei 20° eine Löslichkeit von 0,00499 Mol/L. Mit steigendem Gehalt an organischem Lösungsmittel trat zunehmend inkongruente Löslichkeit ein: Es ging mehr Bromid als Sulfat in Lösung und entsprechend zeigte der Bodenkörper Anreicherung von Sulfat. Dies ist auch der Grund, warum die Fällung des Salzes bei der analytischen Anwendung stets in Gegenwart eines Überschusses an Bromid durchgeführt werden muß. Dann jedoch ist, wie zahlreiche Analysen der ausgefällten Niederschläge bewiesen, stets mit einer formelrichtigen Zusammensetzung zu rechnen. Die Versuche über Fällungsempfindlichkeiten zeigten, daß es genügt, Methanol- oder Aceton-Wassergemische im Volum-Verhältnis 2 : 1, Äthanol- bzw. Isopropanol/Wasser im Verhältnis 3 : 2 anzuwenden. In solchen Lösungen ist bei Gegenwart eines Überschusses an Fällungsmittel die Abscheidung praktisch quantitativ.

Zur Ermittlung der Menge des ausgefällten $[Co(NH_3)_6]BrSO_4$-Niederschlages kann man in verschiedener Weise verfahren:

1. Der Niederschlag kann bei 80° getrocknet und gewogen werden. Der Nachteil dieses Verfahrens ist der bei gravimetrischen Methoden unvermeidbare Zeitaufwand. Dank des günstigen Faktors sind die Ergebnisse auch bei kleinen Sulfatmengen recht gut.

2. Der Niederschlag kann gelöst und sein Bromidgehalt kann argentometrisch titriert werden. Der Endpunkt ist nicht ganz leicht zu erkennen. Bei Anwendung von Chromat als Indikator ist wegen der Gelbfärbung der Lösung die Benutzung einer genau austitrierten Vergleichslösung vorteilhaft. Die Verwendung von Adsorptionsindikatoren führte zu keinen guten Ergebnissen, potentiometrische Endpunktsbestimmung war z. Z. nicht möglich.

3. Der Niederschlag kann gelöst und die Färbung der Lösung zur colorimetrischen oder photometrischen Bestimmung seiner Menge benutzt werden. – Die Methode ist einfach, zeitsparend und mit der gleichen Apparatur für kleine und große Sulfatmengen anwendbar. Die Lösung ist chemisch und optisch unbegrenzt haltbar. Für die colorimetrische Bestimmung kann durch Einwägen von reinem Kobalthexaminbromid oder -chlorid auf bequeme Weise eine haltbare Standardlösung hergestellt werden. Die Fehlergrenze ist von der Genauigkeit der optischen Konzentrationsbestimmung abhängig.

In neutraler oder schwach saurer Lösung durchgeführte Beleganalysen, auch in Gegenwart geringer bis mäßiger Mengen Alkalichlorid, Nitrat oder Perchlorat, zeigten recht befriedigende Übereinstimmung mit den Sollwerten.

Beispiele:

a) Gravimetrische Bestimmung von Sulfat in 66 Volum% Methanol:
Gegeben 30,0 mg SO_4''; gefunden: Mittel von 11 Bestimmungen 29,99+0,02; mittl. Fehler der Einzelmessung 0,05 mg.;

gegeben 4,80 mg SO_4''; gefunden: 4,84, 4,78, 4,81 mg;
gegeben 10,00 mg SO_4''; gefunden 10,08, 10,06, 9,95, 10,03, 10,00
gegeben 15,00 mg SO_4''; gefunden 14,95, 15,07, 15,02 mg.

b) Maßanalytische Bestimmungen:

gegeben 9,60 mg Sulfat; gefunden 9,68, 9,60, 9,53, 9,60 mg;
gegeben 14,40 mg Sulfat; gefunden 14,40, 14,48 mg.

c) Colorimetrische Bestimmungen:
Diese zeigen in den Einzelwerten stärkere Schwankungen, da mit visueller Ablesung oder mit lichtelektrischen Colorimetern geringerer Genauigkeit gearbeitet werden mußte.

1. Messungen mit dem Lange-Colorimeter bei definierter Temperatur und konstant gehaltener Lampenspannung, blaugrünes Filter, Ausschlag-Methode; mit Lösungen bekannten Gehaltes aufgenommene Eichkurve.

gegeben 20,2 mg SO_4''; gefunden 20,1, 20,2, 20,1;
gegeben 15,0 mg SO_4''; gefunden 15,0, 14,9, 15,2;
gegeben 10,0 mg SO_4''; gefunden 9,8, 10,2, 10,1, 9,8;
gegeben 5,0 mg SO_4''; gefunden 5,1, 4,9;
gegeben 4,8 mg SO_4''; gefunden 4,7, 4,6.

2. Messungen mit dem Zeiss-Stufenphotometer.
Filter S 47 (470 mμ, ungefähr dem Maximum der Absorption entsprechend) oder Quecksilber-Lampe und Filter Hg 436.

gegeben 24,0 mg SO_4''; gefunden 23,9, 24,2;
gegeben 19,2 mg SO_4''; gefunden 19,1, 19,7.

Da der maximale Fehler der Einzelmessung etwa $\pm$ 3% beträgt, ist eine größere Genauigkeit nur durch starke Erhöhung der Zahl der Ablesungen bei jedesmaliger Neueinstellung der Nullstellung möglich. Mißt man ein und dieselbe Lösung n-mal, so vermindert sich der Fehler auf $\frac{1}{\sqrt{n}}$, bei 20 Ablesungen also auf $\pm$ 0,7%.

So zeigten die Messungen im Stufo bei *einer* Bestimmung folgende Einzelwerte: 28,3; 28,9; 29,0; 27,8; 28,2; 28,3; 27,5; 28,6; 28,1; 28,5; 28,4; 27,9; 27,4; 28,0; 28,1; 28,5; 27,8; 28,0; 28,0; 28,3. – Mittelwert 28,2, gegeben 28,3 mg SO_4''. Statistisch zu erwartende Abweichung: $\pm$ 0,2 mg.

3. Bequemer und von vielen Fehlerquellen frei ist die colorimetrische Ermittlung gegen eine $[Co(NH_3)_6]$ Br_3-Lösung als Standard. Bei Ablesung unter Verwendung eines blaugrünen Filters ist die Einzelmessung mit einem Fehler von 2–3% behaftet. Man kann aber bei einem Colorimeter nach dem Duboscq-Prinzip leicht und rasch zahlreiche voneinander unabhängige Messungen an derselben Analysenlösung machen.

Es ist möglich, dann auf eine Genauigkeit von wenigen Zehntel Prozent zu kommen, die sich also mit einem lichtelektrischen Präzisionsinstrument wahrscheinlich auch bei *einer* Messung erzielen ließe. Dies konnte unsererseits nicht nachgeprüft werden.

Größere Abweichungen traten auf, wenn die Lösungen stärker sauer, $p_H <$ etwa 2,0, waren. Die gefundenen Werte lagen niedriger als die Sollwerte. Es ist dies zweifellos auf die geringere Dissoziation des HSO_4-Ions zurückzuführen, die in dem Lösungsmittelgemisch niedriger Dielektrizitätskonstante schwächer ist als im Wasser.

Minderbefunde traten auch auf, wenn größere Fremdsalzmengen vorhanden waren. In diesem Fall bemerkte man bei Prüfung des Filtrats der Fällung stets das Auftreten einer Trübung nach dem Zusatz von $BaCl_2$. Auch diese Erhöhung der Löslichkeit ist auf die geringere Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, außerdem aber auch auf die Beteiligung eines dreifach geladenen Ions an der Niederschlagsbildung zurückzuführen. Beides bewirkt, daß Fremd-Ionen eine starke Erniedrigung der Aktivität hervorrufen.

Um festzustellen, ob die beobachteten Effekte größenordnungsmäßig mit der Theorie übereinstimmen, wurde, in starker Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse, angenommen, daß unter Vernachlässigung des Reagens-Überschusses in der reinen Lösung von $[Co(NH_3)_6]\,BrSO_4$ alle beteiligten Ionen die Aktivität 1 haben. Berechnet man nun die Aktivitäten nach Zusatz von NaCl und $MgCl_2$ auf Grund der Formel

$$\log f_i = -1{,}28 \cdot 10^6 \frac{n_i^2}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} \cdot \sqrt{\sum n_i^2 \cdot c_i}$$

($T = 293°\,K$; $\varepsilon = 43$ für ein Gemisch mit 31,5 Mol% Aceton $= \sim 66$ Vol%)[1], so erhält man das Verhältnis der Löslichkeiten nach Zusatz der beiden Salze.

Ist nämlich $c_{[\,]\cdots} \cdot c_{SO_4''} \cdot c_{Br'} = L_{[Co(NH_3)_6]\,BrSO_4}$, so ist die Löslichkeit des Salzes $c_{Salz} = \sqrt[3]{L}$. Ist nach Kochsalzzusatz die Aktivität verändert, so gilt $f_{[\,]\cdots} \cdot c'_{[\,]\cdots} \cdot f_{SO_4''} \cdot c'_{SO_4''} \cdot f_{Br'} \cdot c'_{Br'} = L_{[Co(NH_3)_6]\,BrSO_4}$

$$\text{oder } c' = \frac{\sqrt[3]{L}}{\sqrt[3]{f_{[\,]\cdots} \cdot f_{SO_4''} \cdot f_{Br'}}} = \frac{C}{\sqrt[3]{f_{[\,]\cdots} \cdot f_{SO_4''} \cdot f_{Br'}}}.$$

Sind in 150 ml Endvolumen 200 mg NaCl (0,0228 Mol/L) vorhanden und daher $f_{[\,]\cdots} = 0{,}019$, $f_{SO_4''} = 0{,}168$ und $f_{Br'} = 0{,}64$, so berechnet sich $c' = 7{,}7 \cdot c$, das heißt, die Löslichkeit von Kobalthexamin-bromidsulfat wächst nach Zusatz von 200 mg NaCl/150 ml auf den rund 8fachen Betrag der (unbekannten) ursprünglichen Löslichkeit. Führt man die gleiche Berechnung für den Zusatz von 230 mg $MgCl_2$/150 ml durch, so erhält man $c'' = 20\,C$.

Die durch die veränderte Aktivität verursachten Fehlbeträge müßten also bei Zusatz von 200 mg NaCl und 230 mg $MgCl_2$ (wasserfr. Salz) im Verhältnis $\sim 8 : 20$ stehen.

Gefunden wurde ein Fehlbetrag von 0,3 mg SO_4'' nach Zusatz von 200 mg NaCl, ein Fehlbetrag von 0,8 mg nach Zusatz von 230 mg $MgCl_2$ (Mittel von mehreren Bestimmungen). (Bei den Vereinfachungen in der Voraussetzung und angesichts der Überschreitung des Gültigkeitsbereiches ist diese Exaktheit der Übereinstimmung als Zufall anzusehen!) Immerhin ergibt sich, daß der durch Fremdsalz größerer Konzentration hervorgerufene Fehler *prinzipiell* und durch keine Maßnahme auszuschalten ist.

Spezielle Störungen treten außerdem auf bei Anwesenheit von Calcium, das in der alkoholischen bzw. acetonigen Lösung als $CaSO_4$ ausfällt. Man entfernt daher am besten das Calcium und alle mehrwertigen Metall-Ionen durch einen geeigneten Basenaustauscher, z. B. Wofatit. Von häufigeren Anionen stört vor allem das PO_4''', das seinerseits in neutraler oder ganz

[1] Graffunder, W. u. C. Heymann: Z. Physik **72**, 744 (1931).

schwach saurer Lösung ein unlösliches Phosphat $[Co(NH_3)_6]PO_4$ gibt. Bei Phosphatanwesenheit bringt man deshalb die Lösung auf den p_H-Wert von 2,3 bis 2,5 (Bromphenoblau grade vollk. gelb). Unter dieser Bedingung ist dann SO_4'' auch neben PO_4''' zu fällen. (Gegeben 24,0 mg SO_4'' neben 150 mg H_3PO_4; gefunden 23,9; 24,2; 24,0$_5$; 24,0 mg SO_4''.)

Um die Anwendbarkeit der neuen Methode an einem praktischen Beispiel zu prüfen, wurde der Sulfatgehalt des Marburger Leitungswassers bestimmt. Mit $BaCl_2$ wurden als Mittel von 2 Bestimmungen gefunden: 24,27 mg SO_4''/L. Nach Verrühren mit Wofatit, Fällung des Sulfates in Äthanolgegenwart als $[Co(NH_3)_6]BrSO_4$, Lösen des Niederschlages in heißem Wasser und Titration mit 0,1n$AgNO_3$-Lösung wurden im Mittel von 2 Bestimmungen gefunden: 24,23 mg SO_4''/L.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die Sulfatlösung soll schwach sauer (bis $p_H \sim 2$) sein und nicht mehr als etwa die 6–7fache Menge (auf SO_4'' bezogen) an Alkali- bzw. Ammoniumchlorid oder -nitrat, oder höchstens die 4fache Menge an Magnesiumsalz enthalten. Andere Metall-Ionen sind mittels Basenaustauscher durch Natrium-Ionen zu ersetzen. Bei Gegenwart von Phosphorsäure ist der p_H-Wert der Lösung auf etwa 2,5 einzustellen.

Unter diesen Voraussetzungen verfährt man zur Sulfatbestimmung wie folgt:

Die Reagenslösung stellt man her, indem man 1,5 g $[Co(NH_3)_6]Br_3$ und 250 mg NH_4Br in 100 ml 0,1 n HCl unter schwachem Erwärmen löst. Nach dem Erkalten gibt man eine Mischung von 670 ml Methanol und 230 ml Wasser hinzu. Das gleiche Volumverhältnis gilt für Aceton-Wasser-Gemische. Will man in äthylalkoholischer Lösung fällen, so verwendet man ein Gemisch von 600 ml Äthanol und 300 ml Wasser zum Auffüllen.

Trübt sich die Lösung nach einigem Stehen, so filtriert man nach Zugabe von etwas Tierkohle oder Filterschleim durch ein Papierfilter (nicht an der Wasserstrahlpumpe!) blank.

Zur Ausführung der Fällung wird die Analysenlösung mit Methanol oder Aceton bzw. Äthanol versetzt, bis sie 66% (bzw. 60% bei Äthanol) davon enthält (Volumverhältnis!). Es ist darauf zu achten, daß der Gehalt der Lösung an organischem Lösungsmittel nicht höher ist als in der Reagenslösung, weil sich sonst daraus schwerlösliches Hexaminbromid abscheiden könnte. Die Lösung erwärmt man auf ca. 40°, vermeidet aber langes Stehen und dadurch eintretende Alkoholverluste. Man gibt nun für je 1 mg SO_4'' reichlich 1 ml der Reagenslösung zu (ein Überschuß ist unbedenklich), worauf das Sulfat als äußerst feiner, gelbroter Niederschlag ausfällt. Man läßt die Lösung bis zur vollkommenen Abkühlung stehen; am besten kühlt man mit Leitungswasser bzw. im Sommer mit Eis. Den Niederschlag saugt man in einen Glasfrittentiegel G 4 ab, wäscht ihn mit Methanol- oder Aceton-Wasser-Gemisch 2 : 1 (bzw. 60% igem Methanol) nach und verarbeitet ihn weiter.

Das Filtrat muß durch Gelbfärbung einen Reagensüberschuß anzeigen. Niemals darf das Filtrat zum Nachspülen des Fällungsgefäßes und Überspülen der Niederschlagsreste benutzt werden, da es durch das Absaugen an Alkohol verarmte.

Zur gravimetrischen Bestimmung wäscht man mit absolutem Alkohol zweimal nach und trocknet Tiegel und Niederschlag entweder in einem staubfreien Luftstrom oder bei 75–80° in einem zuverlässig regelbaren Trockenschrank. Beim Trocknen durch Überhitzen dunkelrot gewordene Niederschläge sind zu verwerfen.

$$\text{Faktor } SO_4 : [Co(NH_3)_6]\,BrSO_4 = 0{,}2849_5; \quad \log F = 45477.$$

Zur maßanalytischen Bestimmung löst man das $[Co(NH_3)_6]\,BrSO_4$ unter Aufrühren mit heißem Wasser vom Filter. Man versetzt die Lösung auf je 50 ml Volumen mit 1,5 ml einer 5%igen K_2CrO_4-Lösung und titriert mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung aus einer Halbmikrobürette.

$$1 \text{ ml } 0{,}1 \text{ n } AgNO_3 \text{ entspr. } 9{,}606 \text{ mg } SO_4'' \,.\, \log F = 98254.$$

Es empfiehlt sich, eine austitrierte Lösung als Vergleichslösung zu benutzen.

Zur *colorimetrischen* Bestimmung löst man den Niederschlag ebenfalls in heißem, zweckmäßig schwach angesäuertem Wasser auf, füllt nach dem Abkühlen auf ein bestimmtes Volumen auf und ermittelt nun den Gehalt unter Verwendung eines Colorimeters oder Photometers.

Verwendet man ein Colorimeter, so ist es vorteilhaft, 526,4 mg rein hergestelltes und durch Analyse geprüftes $[Co(NH_3)_6]\,BrSO_4$ oder 417,7 mg analysenreines $[Co(NH_3)_6]\,Cl_3$ in 250 ml 0,1 n HCl zu lösen. Diese Vergleichslösung enthält 150 mg SO_4'', in 50 ml Volumen also 30,0 mg Sulfat. Man füllt die Lösung des Niederschlags auf 50 ml auf, bringt diese unbekannte Lösung in den einen Becher des Duboscq-Colorimeters, stellt die Schichtdicke auf „30“ mm ein und stellt nun durch Verändern der Schichtdicke der obigen Vergleichslösung, die in den andern Colorimeterbecher eingefüllt ist, auf gleiche Helligkeit ein. Die in mm abzulesende Schichtdicke der Vergleichslösung gibt nun direkt die Anzahl der mg SO_4'' in 50 ml der unbekannten Lösung („Messung mit abgestimmter Schichtdicke“)[1].

Es liegt nahe, das $[Co(NH_3)_6]'''$-Ion durch das ihm so ähnliche $[Cr(NH_3)_6]'''$-Ion zu ersetzen, um zu einer oxydimetrischen Erfassung des Sulfates zu kommen. Bestimmungen der Fällungsempfindlichkeit zeigten, daß auch die Chromhexaminhalogenidsulfate ähnlich schwer löslich sind, jedoch gelang es nicht, einen konstant zusammengesetzten Niederschlag zu erzeugen. Deshalb wurden diese Versuche aufgegeben. Zur Zeit wird geprüft, ob die sehr empfindliche Fällung von $[Co(NH_3)_6]\,BrSO_4$ zu einer nephelometrischen Bestimmung kleinster Sulfatmengen zu benutzen ist.

[1] Thiel, A. u. W. Thiel: Chem. Fabr. 5, 409 (1932).

Zusammenfassung.

Das Sulfat-Ion kann aus einer neutralen oder schwach sauren, mit de doppelten Volumen Methanol oder Aceton versetzten Lösung quantitat als $[Co(NH_3)_6]BrSO_4$ ausgefüllt werden. Die Menge des Niederschlages kan gravimetrisch, maßanalytisch oder colorimetrisch bestimmt werden.

Rutheniumsalz als Katalysator bei der manganometrischen Bestimmung von telluriger Säure.

Von

Rudolf Lang.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 31. Dezember 1947.)

Die katalytische Wirkung von Rutheniumtetroxyd und Osmiumtetroxy bei einigen Red.-Ox.-Vorgängen ist wohl allgemein bekannt[1]. Sie beruht a Wertigkeitswechsel, der sich unter dem Einfluß des Oxydationsmittels i der einen und unter dem des Reduktionsmittels in der anderen Richtun an dem Katalysator vollzieht. Bei manchen Reaktionen zeigen sich unte schiedliche Wirkungen der beiden Katalysatoren. So wird die Reaktio zwischen MnIII-salz und telluriger Säure wohl durch Rutheniumtet oxyd bzw. Rutheniumsalz, nicht aber durch Osmiumtetroxyd merklic katalysiert. Rutheniumsalz wirkt derart beschleunigend, daß man es al Katalysator zur direkten manganometrischen Bestimmung von tellurig Säure benutzen kann. In saurer Lösung macht die Reduktion von Permag ganat durch tellurige Säure bei einem Oxydationsgrad, der etwas oberhal von MnIII-salz liegt, halt. Die Hemmung in der Weiterreduktion bi zu MnII-salz wird durch Rutheniumsalz in der Hitze beseitigt. Es gil darum die Reaktionsgleichung

$$2\,Mn^{VII} + 5\,Te^{IV} = 2\,Mn^{II} + 5\,Te^{VI}.$$

Bereitung eines geeigneten Katalysators.

Man raucht 0,5 g RutheniumIII-chlorid zweimal mit Schwefelsäure weit gehend ab oder man verschmelzt es mit Kaliumpyrosulfat und löst mi Wasser zum Liter. Die Bereitung einer Rutheniumtetroxydlösung ist un zweckmäßig, da eine solche Lösung nicht haltbar ist. Dagegen ist die Ruthe niumsulfatlösung beständig.

Durchführung der Titration.

Die am besten 5–15 Vol.% konz. Schwefelsäure enthaltende, chloridfreie Lösung der tellurigen Säure von etwa 100 ml Volumen erhitzt man zum Sieden, versetzt mit einigen Tropfen der Katalysatorlösung und titriert mit 0,1 n Permanganatlösung auf rosa. Während der Titration hält man die Temperatur in der Nähe des Kochpunktes.

Beleganalysen.

Man bereitete eine roh $^1/_{20}$ mol. Lösung von Kaliumtellurit und bestimmte deren Gehalt wie folgt: 10 bzw. 25 ml der abpipettierten Lösung versetzte man mit 100 ml 5n Schwefelsäure und ließ 0,1 n Permanganatlösung bis zum deutlichen Überschuß zufließen. Sodann beseitigte man den Permanganatüberschuß samt den entstandenen höheren Mangansalzstufen mittels 0,1 n EisenII-sulfatlösung und titrierte schließlich mit der Permanganatlösung auf Rosa aus. Die Ergebnisse enthält die folgende Tabelle.

Angewendet K_2TeO_4-Lösung ml	Verbraucht 0,1 n $KMnO_4$-Lösung ml	Verbraucht 0,1 n $FeSO_4$-Lösung ml	Verbleiben 0,1 n $KMnO_4$-Lösung ml
10	20,23	10,40	9,83
10	19,56	9,75	9,81
10	20,55	10,73	9,82
25	46,20	21,65	24,55
25	45,83	21,29	24,54
25	45,90	21,35	24,55

Demgegenüber betragen die Werte, die bei der katalytischen Direkttitration erhalten wurden 9,82, 9,82, 9,83 bzw. 24,56, 24,56, 24,55 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung, stimmen somit mit den Werten des Restverfahrens gut überein.

Weitere Anwendungen der Rutheniumsalzkatalyse.

In qualitativen Versuchen wurde festgestellt, daß auch die Reaktion zwischen MnIII-salz und seleniger Säure, ferner die zwischen CerIV-salz und seleniger oder telluriger Säure durch Rutheniumsalz beschleunigt wird. Sehr wahrscheinlich wird darum auch die manganometrische Bestimmung von seleniger Säure und die cerimetrische Bestimmung von seleniger oder telluriger Säure unter Anwendung der Rutheniumsalzkatalyse durchführbar sein.

Waiblingen, im Dezember 1947.

---

[1] Gleu, K.: Diese Z. **95**, 305 (1933). Sandell, E. B. u. I. M. Kolthoff: J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1426 (1934); Mikrochim. Acta **1**, 9 (1937).

Quantitative spektralanalytische Bestimmung von Wolfram in Schlacken.

Von

H. Brintzinger und R. Titzmann.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 9. April 1948.)

Die Bestimmung des Wolframgehaltes einiger Schlacken auf dem bisher üblichen gewichtsanalytischen Wege machte des beträchtlichen Mangangehalts der Schlacken wegen Schwierigkeiten, da das zu wägende Wolframtrioxyd nicht leicht manganfrei zu erhalten war. Auch waren die Schlacken schlecht aufschließbar und erforderten für den Aufschluß einen sehr beträchtlichen Sodaüberschuß (etwa 1:7) und eine lange Aufschlußdauer (etwa 3–5 Stunden).

Wir versuchten daher, den Wolframgehalt spektrochemisch zu bestimmen. Hierfür wurde zunächst das Spektrum der Schlacken mit dem Zeissschen Spektrographen G 6 aufgenommen, um festzustellen, welche Elemente in den Schlacken enthalten sind, und um zu prüfen, ob bei der chemischen Zusammensetzung der Schlacken die Dispersion des Apparates für eine quantitative Bestimmung ausreichend ist. Die Proben enthalten große Mengen von Eisen, Mangan, Silicium, Titan, daneben Wolfram, Zinn u. a.

Für die spektrochemische Analyse kam nur die empfindlichste Wolframlinie bei 4008,8 Å in Betracht, die aber durch den Spektrographen G 6 nicht von der Titanlinie 4008,9 Å getrennt wird. Es war daher ein Spektrograph mit größter Dispersion erforderlich, weshalb die Analysen mit einem Zeissschen Drei-Prismen-Spektrographen mit Autokollimationskamera durchgeführt wurden, den uns die Firma Carl Zeiss, Jena, freundlicherweise zur Verfügung stellte.

Für die Analysen wurde die Glimmschichtmethode[1] gewählt, bei welcher die zu untersuchende Probe in die Kathode eingefüllt und im Lichtbogen verdampft wird, wobei für eine quantitative Analyse selbstverständlich stets die gleiche Substanzmenge verdampft werden muß. Zur Abbildung gelangt das Bogenstück unmittelbar über der Kathode; das störende Kontinuum der heißen Anode wird aus dem Strahlengang herausgeblendet. Wir benutzten eine Abbildung mit Zwischenbild, auf die Zwischenblende wurden der Rand der Kathode und etwa 4 mm der darüberliegenden Bogensäule in 2,6facher Vergrößerung abgebildet. Der Elektrodenabstand von 10 mm und

[1] Preuss, E.: Z. angew. Mineral. **1**, 167 (1938).

die Stellung der Elektroden wurden durch Nachstellen des Stativs während der Aufnahme eingehalten. Das Bild der Elektroden wurde in 10facher Vergrößerung an die Wand projiziert, so daß die genaue Lage ständig kontrolliert werden konnte.

Als Elektroden wurden Ruhstrat-Kohlen verwendet. An die untere (Kathode) wurde ein Zapfen von 3 mm ⌀ und 10 mm Länge angedreht. Der Zapfen wurde mit einer 5,5 mm tiefen und 1,5 mm weiten Bohrung versehen. Am oberen Rand (2 mm tief) war die Bohrung auf 1,8 mm erweitert. In diese Vertiefung wurde ein Gemisch von Schlacke und spektralreinem Kohlepulver (Verhältnis 1:5) möglichst fest hineingestopft. Um das Kohlepulver möglichst gleichmäßig mit der feingepulverten Schlacke zu vermischen, wurden beide in einem mattierten Porzellanmörser innigst verrieben. Für jede Aufnahme wurde die Kathode mit 11 mg Substanz gefüllt. Der freibleibende kleine Raum wurde mit Kohlepulver ausgefüllt. Eingefüllt wurde durch einen kleinen Glastrichter, der in die Kathodenbohrung hineinpaßte. Das abgewogene Pulvergemisch wurde nach und nach aus einem Papierschiffchen in den Trichter gefüllt und mit einem Glasstempel, der in den Trichter paßte, in die Kathode gestopft. Spuren der Substanz, die an Papier und Trichter hängengeblieben, wurden abgepinselt. Es gelang so, die abgewogene Probe vollständig in die Kohle hineinzustopfen. Der Abbrand der festgestopften Kohlen war sehr gleichmäßig. Belichtet wurde so lange, bis von der Bohrung nichts mehr zu sehen war (3^m 10^s bei 9,5 Amp.).

Für die Eichproben wurde als Stammsubstanz eine Schlacke benutzt, die nur sehr geringe Spuren Wolfram enthielt und der nun 0,5%, 0,8%, 1,1% und 1,5% WO_3 zugemischt wurden.

Für die quantitative Auswertung der Spektren benötigte man ein Bezugselement, dessen Anteil entweder bekannt oder bei allen Proben der gleiche war. Da wir feststellen konnten, daß keine der Schlacken Kobalt enthielt, wurde allen Proben eine bestimmte Menge Co_3O_4 zugemischt und zwar so viel, daß eine geeignete Kobaltlinie (4020,9 Å) etwa im gleichen Schwärzungsbereich lag wie die Wolframlinie 4008,8 Å. Eine Probeaufnahme mit einer 2,0% Wolfram enthaltenden Schlacke, der 2 und 10% Co_3O_4 zugemischt wurden, ergab, daß ein Zusatz von 7,4% Co_3O_4 richtig war.

Nach den vorbereitenden Versuchen wurden die Bogenspektren der Eichproben und der Schlacken auf einer Platte unter genau gleichen Bedingungen der Stromstärke, des Kohlenabstands, der Belichtungszeit, des Filters, der Spaltbreite usw. aufgenommen. Die Aufnahmebedingungen waren: Spaltbreite: 0,02 mm, Elektrodenabstand 10 mm, Zwischenblende mit Filter von 22% Durchlässigkeit, Belichtungszeit 3^m 10^s, Bogenstromstärke 9,5 Amp., Analysenpaar W 4008,8/Co 4020,9 Å.

Die Intensitäten der Linien wurden mit Hilfe des Schnellphotometers von Zeiss gemessen, dann die ΔS-Werte gebildet, d. h. die Schwärzungsdiffe-

renz der jeweiligen W- und Co-Linien zueinander bestimmt. Aus den ΔS-Werten der vier Eichproben wurde die Eichkurve aufgestellt. Die Werte lagen gut auf einer Geraden. Die Absolutwerte der Spektren der wiederholt aufgenommenen Schlacken schwankten etwas, so daß die Genauigkeit nur $\pm$ 0,05 Absolutprozente betrug. Dies mag daher rühren, daß das Wolfram in den Schlacken in Form einer schwer verdampfbaren, komplizierten chemischen Verbindung, z. B. einer Kieselwolframsäure oder einem Salz derselben vorliegt.

Eine Verbesserung konnte erreicht werden durch Erhöhung der Bogenstromstärke bzw. durch Zugabe von Natriumchlorid zur Schlacke-Co_3O_4-Kohle-Mischung. Aus äußeren Gründen konnte die Methode allerdings nicht mehr bis zur letzten Feinheit entwickelt werden.

Beleganalysen:

Schlacke 1:	0,4% W	(0,44%)
„ 2:	0,7% W	(0,75%)
„ 3:	2,0% W	(2,04%)
„ 4:	2,1% W	(2,20%)
„ 5:	sehr geringe Spuren	sehr geringe Spuren.

Die in Klammern angegebenen Kontrollbestimmungen wurden auf chemischem Wege folgendermaßen durchgeführt: Die wolframhaltige Schlacke wurde mit Natriumsulfid in statu nascendi aufgeschlossen, indem die sehr feingepulverte Substanz (Korngröße kleiner als 0,06 mm) mit einem Überschuß von Natriumsulfat vermischt im Silberschiffchen im elektrischen Röhrenofen unter Überleiten von Leuchtgas oder Wasserstoff als Reduktionsmittel etwa eine Stunde auf ungefähr 800° C erhitzt wurde. Das Sintergut wurde mit Wasser ausgelaugt, die Lösung filtriert und zur Abstumpfung der überschüssigen Lauge mit Ammoniumchlorid gekocht, wobei Eisensulfid, Mangansulfid und Kieselsäure ausfallen. Man filtrierte, wusch den Niederschlag gut aus und fällte nun aus dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat mit Calciumchlorid Calciumwolframat, aus dem durch Zugabe von Salpetersäure Wolframsäure erhalten wird.

Der Firma Carl Zeiss, Jena, sind wir für die hilfsbereite Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Jena, Institut für technische Chemie der Universität; z. Zt. Heidenheim/Brenz.

Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums.

16. Mitteilung.

Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Rheniummengen.

Von

Wilhelm Geilmann und Helmut Bode.

Technische Hochschule Hannover.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 7. Februar 1948.)

Die auf der Farbreaktion der Perrhenate mit Rhodanid und Zinn(II)-chlorid beruhende colorimetrische Bestimmung kleiner Rheniummengen wurde bereits 1932 vorgeschlagen[1]. Dabei wurde aber betont, daß nur bei peinlichster Innehaltung gleicher Arbeitsbedingungen brauchbare Ergebnisse zu erhalten sind, da eine Reihe noch nicht erkannter Faktoren die Reaktion beeinflußt. Inzwischen gelang es, die wichtigsten Fehler auszumerzen, so daß in seiner heutigen Form das Verfahren als recht brauchbar gelten kann.

Infolge der geringen Beständigkeit des Farbkörpers, auch in seiner ätherischen Lösung, mußte die für den visuellen Farbvergleich erforderliche Vergleichslösung jedesmal möglichst gleichzeitig mit der Meßlösung hergestellt werden, eine recht lästige Notwendigkeit.

Durch eine aus organischen Farbstoffen bereitete beständige Lösung ließ sich für begrenzte Meßgebiete ein Ersatz für die unbeständige Rhenium-Vergleichslösung finden und damit die Bestimmung vereinfachen und verbessern. Solche Vergleichslösungen lassen sich durch Mischen wäßriger Pikrinsäurelösung (400 mg/100 ml) mit 1–2 Tropfen einer 0,1%igen Methylrotlösung leicht bereiten und so abstimmen, daß sie bei 10 cm Schichtdicke einer durch 120 γ Re verursachten Färbung weitgehend gleichen, so daß im Tauchcolorimeter bis zu 30 γ Re abwärts einwandfrei zu erfassen sind. Für kleinere Mengen müssen verdünntere, ebenfalls entsprechend abgestimmte Farbstofflösungen geeicht werden[2].

Eine volle Ausnutzung der Reaktion und wesentliche Vereinfachung der Messung wurde dadurch erzielt, daß die Rheniummenge aus der gemessenen

---

[1] Geilmann, W., F. W. Wrigge u. F. Weibke: Der Nachweis und die Bestimmung kleiner Rheniummengen mit Hilfe von Kaliumrhodanid und Zinnchlorür. Z. anorg. Chem. **208**, 217 (1932); vgl. diese Z. **105**, 365 (1936).

[2] Lange, G.: Dissertation Techn. Hochschule, Hannover 1939.

Extinktion der Lösung ermittelt wurde. Die Verwendung eines Stufenphotometers und der üblichen Küvetten des Handels führte durch die stark salzsauren, leicht verdampfenden ätherischen Lösungen im Dauerbetrieb zu unliebsamen Korrosionserscheinungen an Metallteilen und auch an säurefest verkitteten Küvetten. Bei der Verwendung eines lichtelektrischen Colorimeters, dessen 2 Selenzellen in Differenzschaltung miteinander verbunden waren, zeigte sich, daß auch bei Verzicht auf vollkommen planparallele Küvetten durchaus brauchbare Meßwerte erhalten werden, wenn bei Eichung und Messung stets die gleiche Stellung der Küvetten eingehalten wird. Hierdurch war die Möglichkeit gegeben, verschließbare Fläschchen (Parfümfläschchen des Handels) als Küvetten zu verwenden und so die erwähnten Korrosionsmöglichkeiten auszuschalten.

Die Absorptionsbanden der Rhenium-Rhodanidverbindung in Äther liegen im Wellenlängenbereich unterhalb von 480 mμ. Ein für die Messung geeignetes Filter wird nach dem Vorschlag von Hübl[1] am einfachsten dadurch erhalten, daß die Gelatineschicht je einer ausfixierten photographischen Platte mit Krystallviolett und Toluidinblau angefärbt wird. Nach dem Trocknen werden beide Platten, Schicht auf Schicht aufeinanderliegend, umklebt. Das so gewonnene blaue Filter zeigt neben der gewünschten guten Durchlässigkeit im Blauen (zwischen 430–480 mμ) nur eine geringe Durchlässigkeit im äußersten Rot, die aber nicht stört. Da die Filter nicht unbedingt lichtecht sind, ist eine gelegentliche Nachprüfung erforderlich, die am einfachsten durch vergleichende Messung einer Gelbscheibe passender Färbung oder einer Rheniumlösung bekannter Konzentration erfolgt[2].

Die Durchprüfung der Rhodanidreaktion ergab zunächst, daß die Färbung in der wäßrigen Lösung sich langsam entwickelt, nach bestimmter Zeit ein Maximum aufweist, das eine Zeitlang konstant bleibt und dann langsam abblaßt. Wurde beim Arbeiten nach der später gegebenen Vorschrift nach Erreichen des Farbmaximums mit Äther ausgeschüttelt, so blieb die Extinktion der Ätherlösung über längere Zeit konstant. Hierbei muß aber vorausgesetzt werden, daß der verwendete Äther völlig frei von Peroxyden ist und vor dem Gebrauch mit einer wäßrigen Lösung durchgeschüttelt ist, die Salzsäure, Kaliumrhodanid und Zinn(II)-chlorid im vorgeschriebenen Verhältnis enthält. Dieses Ausschütteln ist jedoch bei stärker peroxydhaltigem Äther nicht ausreichend; hier muß eine sorgfältige Behandlung mit gesättigter Fe(II)-sulfatlösung und Destillation vorangehen. Bei Verwendung peroxydhaltigen Äthers treten nicht nur zu niedrige Werte auf, sondern die Färbung blaßt je nach dem Gehalt an Peroxyden mehr oder weniger schnell aus.

[1] Freih. v. Hübl, A.: Die photographischen Lichtfilter (1908).

[2] Bei fast täglichem Gebrauch erwiesen sich die Filter nach 12 Monaten noch völlig unverändert und einwandfrei, wie durch Messung der Färbung bekannter Rheniummengen festgestellt wurde.

Weiter ergab sich, daß die Zeit bis zur Erreichung des Farbmaximums abhängig ist von der Säurekonzentration und der Temperatur der Lösung, wie die Zahlen der Tabelle 1 erweisen.

Tabelle 1.

Einfluß von Säurekonzentration und Temperatur auf die Zeit bis zum Beginn des Maximums und die Dauer des Maximums der Extinktion.

Säurekonzentration HCl molar	T = 0° C		T = 30° C	
	Zeit bis zum Beginn des Maximums	Dauer des Maximums	Zeit bis zum Beginn des Maximums	Dauer des Maximums
8,5	41 Min.	2 Stden.	4 Min.	15 Min.
3,4	55 Min.	3 Stden.	4 Min.	30 Min.
1,2	70 Min.	3 Stden.	10 Min.	25 Min.
0,6	420 Min.	*	—	—
0,3			45 Min.	*

* Eine Zeit läßt sich nicht angeben, da Anstieg und Abfall zu flach verlaufen.

Bei gleicher Temperatur wird der Einfluß der HCl-Konzentration auf die Erreichung des Farbmaximums und seine Dauer besonders merklich, sobald sie unter 1,2 m sinkt. Viel ausgeprägter ist der Einfluß der Temperatur bei gleicher HCl-Konzentration, sowohl auf die Zeiten bis zum Maximum als auch auf die Dauer und sogar auf die Stärke der Färbung. Bei tieferen Temperaturen werden langsamer stärkere Färbungen erreicht als bei höheren Temperaturen. Diese Tatsache zwingt dazu, die Messungen und die Herstellung der Eichkurve bei möglichst gleicher Temperatur der zur Verwendung kommenden Lösungen vorzunehmen, wobei freilich Schwankungen innerhalb weniger Grade bei genügender Säurekonzentration bedeutungslos sind. Bei der gegebenen Arbeitsvorschrift und Zimmertemperatur wird das Maximum der Färbung nach 6–7 Minuten erreicht und bleibt dann etwa 50 Minuten konstant, während sie sich im Ätherextrakt innerhalb von 3½ Stunden nicht ändert.

Der Einfluß von Neutralsalzen.

Bei der praktischen Analyse war mit der Gegenwart mehr oder weniger erheblicher Mengen an Neutralsalzen zu rechnen, herrührend von vorhergehenden Umsetzungen aller Art, die zu einer Beeinflussung der Farbtiefe bei der colorimetrischen Bestimmung des Rheniums führen konnten. Versuche zeigten, daß sie tatsächlich entsprechend ihrer Konzentration die Farbtiefe verringern. So wird beispielsweise in einer 1,7 m NaCl-Lösung ein um rund 10% zu niedriger Rheniumwert erhalten, wenn eine mit NaCl-freien Lösungen erhaltene Eichkurve zur Ablesung der dem Zeigerausschlag entsprechenden Rheniummenge benutzt wird. Genau wie NaCl verhalten sich auch NH_4Cl, KCl, $BaCl_2$, $MgCl_2$, $CdCl_2$, NH_4NO_3, KNO_3 u. a. m., wenn sie in gleicher molarer Konzentration auftreten.

Der Grund ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß durch ihre aussalzende Wirkung eine Erhöhung der HCl-Konzentration im Äther bedingt wird, die die Änderung der Farbtiefe verursacht. Um diesen Fehler auszuschalten, muß die Ablesung des Rheniumwertes aus einer mit Neutralsalzlösungen etwa gleicher Konzentration angefertigten Eichkurve erfolgen.

Eine spezifische Wirkung der aufgeführten Salze tritt nicht hervor, nur bei Natrium- bzw. Ammoniumacetat darf die Konzentration wegen ihrer Pufferwirkung nicht wesentlich über 0,4 m steigen.

Eisen(III)-chlorid darf auch in geringen Mengen (1–2 mg) nicht anwesend sein, da es trotz der Gegenwart von $SnCl_2$ mit Rhodan eine schwache Färbung der Lösung bedingt. Die restlose Umsetzung kleinster Mengen von $Fe^{\cdots}$ mit $SnCl_2$ verläuft sehr langsam und ist nach der bis zum Ausschütteln mit Äther vorgeschriebenen Wartezeit nicht beendet, so daß durch das in den Äther gehende Fe(III)-rhodanid die vorhandene Rheniummenge um bis zu 20 γ zu hoch gefunden wird, das gleiche, was bereits über die Störung der Bestimmung des Molybdäns mit Rhodan bekannt ist[1].

Neutrale Nitrate stören selbst in größerer Menge nicht, wie die Prüfung von Gemischen von Ammonchlorid und Ammonnitrat erwies. Vgl. Tab. 2.

Tabelle 2. *Einfluß von Nitraten auf die Rhodanid-Reaktion.*

γ Re angewandt	NH_4Cl in 30 ml		NH_4NO_3 in 30 ml		γ Re gefunden
	g	Mole	g	Mole	
50	5,0	0,094	0,0	0,000	50,0
50	3,5	0,065	2,3	0,029	51,5
50	2,5	0,047	3,8	0,047	50,0
50	1,0	0,019	6,0	0,075	50,8
50	0,0	0,000	7,5	0,094	50,0

Ein Ersatz des einen Salzes durch entsprechende molare Mengen des anderen beeinflußt den gefundenen Rheniumwert nicht. Gleiche Ergebnisse liefert das Salzpaar $BaCl_2$ – $Ba(NO_3)_2$, das ebenfalls durchgeprüft ist.

Recht störend macht sich dagegen die Gegenwart von freier Salpetersäure geltend; infolge ihrer oxydierenden Eigenschaft bewirken bereits geringe Mengen erhebliche Minuswerte für das Rhenium.

Noch unangenehmer wirkt die Anwesenheit von Chloraten, z. B. $KClO_3$. In diesen Lösungen entsteht wohl mit KSCN und $SnCl_2$ bei Gegenwart von Rhenium eine Gelbfärbung der Lösung, die auch mit Äther ausschüttelbar ist, aber bald abblaßt, so daß eine Messung unmöglich ist. Aus diesem Grunde verbietet sich die Verwendung von HCl-$KClO_3$-Gemischen zum Aufschluß und zur Oxydation von Proben zur Rheniumbestimmung, weil eine völlige Entfernung des Chlorates nicht mit Sicherheit gewährleistet

[1] Hauptmann, H. u. M. Balconi: Z. anorg. Chem. **214**, 380 (1933); vgl. diese Z. **98**, 372 (1934).

ist, da ein Eindampfen mit Salzsäure wegen der Gefahr von Rheniumverlusten unterbleiben muß.

Selbstverständlich müssen alle mit Zinn(II)-chlorid bzw. Kaliumrhodanid reagierenden Stoffe wie Cu, Se, Au, Mo, W, V u. a. abwesend sein oder vor der eigentlichen Prüfung auf Rhenium abgeschieden werden. Nicht beeinflußt wird die Reaktion durch anwesende Fluoride[1].

Unter Berücksichtigung des Angeführten und der bereits von L. C. Hurd[2] beobachteten Tatsachen wird für die Durchführung der colorimetrischen Rheniumbestimmung folgendes Arbeitsverfahren vorgeschlagen.

Arbeitsvorschrift: Die das Rhenium als Perrhenat enthaltende Lösung, die frei sein muß von oxydierenden oder reduzierenden Stoffen und deren Gehalt an Neutralsalzen ungefähr bekannt sein muß, wird gegen Phenolphthalein eben alkalisch gemacht und dann tropfenweise mit so viel Salzsäure versetzt, daß der Indikator eben nach Farblos umschlägt. Nach dem Abkühlen bzw. Erwärmen auf etwa 20° C werden 25 ml in einen 100 ml-Scheidetrichter übergeführt, mit 5 ml 20%iger Salzsäure und 1 ml 10%iger Kaliumrhodanidlösung versetzt und durchgeschüttelt. Dann fügt man 5 ml 2%ige Zinn(II)-chloridlösung hinzu und schüttelt wiederum durch, jedoch nicht länger, als bis eine gute Durchmischung der Flüssigkeit erreicht ist. Nach 10 Minuten Wartezeit fügt man 15 ml Äther zu, schüttelt kurz durch[3] und läßt absitzen. Nach dem Trennen beider Lösungen wird die wässerige Schicht noch zweimal mit je 5 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden im Meßkolben auf 25 ml aufgefüllt und colorimetriert, nachdem sie in die Meßküvette übergeführt sind. Die den gemessenen Ausschlägen des Millivoltmeters entsprechenden Rheniumwerte werden der entsprechenden Eichkurve entnommen.

Herstellung der Eichkurve: Bekannte Mengen wässeriger Perrhenatlösungen werden, wie vorstehend beschrieben, behandelt, die den Färbungen entsprechenden Zeigerausschläge gemessen und in ein Koordinatensystem eingetragen, das die Zeigerausschläge in natürlichen Zahlen, die zugehörigen Rheniummengen im logarithmischen Maßstabe angibt. Man erhält dann eine Kurve, die über einen ausreichend großen Bereich geradlinig verläuft. In gleicher Weise wird eine Eichkurve mit einer 2 m NaCl-Lösung und zugemessenen Perrhenatmengen aufgenommen. Sie läuft der salzfreien Kurve im geradlinigen Teile parallel, die entsprechenden Extinktionswerte sind etwas geringer.

Für die Ermittlung von Rheniummengen bis zu 20 γ aufwärts werden zum Ausschütteln im ganzen 10 ml Äther verwandt, die Messung wird in einer Küvette von etwa 30 mm Schichtdicke durchgeführt. Sonst verfährt man analog.

Benötigte Reagenzien: 1. Salzsäure. Chemisch reine konzentrierte Salzsäure wird durch Wasserzusatz auf einen HCl-Gehalt von 20% gebracht.

2. Kaliumrhodanidlösung. Eine 10%ige wässerige Lösung des reinen Salzes.

3. Zinn(II)-chloridlösung. 5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ werden unter Erwärmen und Zugabe von einigen Körnchen metallischem Zinn in 30 ml konzentrierter Salzsäure gelöst, dann wird vom etwa ungelösten Zinn abgegossen. Nach dem Abkühlen wird mit ausgekochtem Wasser auf 250 ml verdünnt. Die Lösung wird auf kleine Flaschen ver-

---

[1] Hölemann, H.: Z. anorg. Chem. **211**, 201 (1933).

[2] Hurd, L. C. u. B. J. Babler: The Determination of Rhenium II. The Geilmann Reaction. Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 8, 112 (1936); vgl. diese Z. **109**, 54 (1937).

[3] Wird lange und intensiv geschüttelt, so tritt eine geringe Änderung der Färbung ein, sie wird schwächer, so daß um einige γ zu niedrige Rheniumwerte erhalten werden (Hurd und Babler, s. oben).

teilt, die blasenfrei gefüllt und gut verschlossen werden. So aufbewahrt, ist die Lösung beständig, während sie sich in angebrochenen Flaschen in ihrem Reduktionswert so schnell ändert, daß sie nur etwa 2 Tage brauchbar bleibt.

4. Äther. Käuflicher reiner Äther wird zur Entfernung gebildeter Peroxyde mit einer gesättigten wässerigen Eisen(II)-sulfatlösung gründlich geschüttelt und dann abdestilliert. Das Destillat darf mit Titanlösung keine Peroxydreaktion mehr zeigen. Kurz vor dem Gebrauch werden 500 ml Äther mit 24 ml der Zinn(II)-chloridlösung, 5 ml der Kaliumrhodanidlösung und 20 ml 20%iger Salzsäure gründlich durchgeschüttelt. Benutzter Äther wird gesammelt, von den gelösten Salzen abdestilliert und nach dem Durchschütteln mit Zinn(II)-chloridlösung, Kaliumrhodanidlösung und Salzsäure wieder verwandt. Sein mehr oder weniger stechender Geruch ist für die Weiterverwendung bedeutungslos. Der in die wässerige Schicht beim Ausschütteln übergehende Äther kann durch einfache Destillation der gesammelten Lösungen wieder erhalten werden. Seine Menge ist nicht unbeträchtlich.

Die Genauigkeit, mit der in salzfreien und salzhaltigen Lösungen aus den entsprechenden Eichkurven zugesetzte Rheniummengen ermittelt werden können, zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 3.

Salzfreie Lösung			2 m NaCl-Lösung		
Angew. γ Re	gef. γ Re	Fehler γ Re	Angew. γ Re	gef. γ Re	Fehler γ Re
2,0	2,2	± 0,2	10,0	10,0	± 0,0
5,0	4,9	— 0,1	20,0	20,0	± 0,0
10,0	9,8	— 0,2	30,0	30,2	+ 0,2
40,0	39,0	— 1,0	40,0	37,5	— 2,5
60,0	60,5	+ 0,5	60,0	60,6	+ 0,6
80,0	80,0	± 0,0	80,0	80,0	± 0,0
100,0	101,0	+ 1,0	100,0	101,0	+ 1,0

Aber auch die Bestimmung in Lösungen mit abweichendem Salzgehalt ist aus den beiden Eichkurven mit genügender Genauigkeit durch lineare Interpolation zwischen den beiden Grenzwerten möglich. Es läßt sich so für dazwischenliegende Neutralsalzgehalte eine gute Übereinstimmung erreichen, wie die Werte der Tab. 4 dartun.

Tabelle 4.

Angew. γ Re	Salzkonzentration	gefunden γ Re		
		aus Eichkurve ohne Salzzusatz	aus Eichkurve mit 2 m NaCl	linear interpoliert
30,0	0,4 m NaCl	28,6	31,8	29,2
40,0	0,4 m NaCl	38,0	42,1	38,8
80,0	0,4 m NaCl	78,0	84,5	79,3
100,0	0,4 m NaCl	97,0	106,0	98,8
40,0	1,2 m $BaCl_2$	37,0	41,0	39,4
80,0	1,2 m $BaCl_2$	75,5	83,0	80,0
40,0	1,0 m KCl	37,0	41,0	39,0
80,0	1,0 m KCl	74,1	81,9	78,0

Für besonders hohe Ansprüche kann die Interpolation zweckmäßig sein, im allgemeinen wird man darauf verzichten können und die Werte der nächstliegenden Eichkurve entnehmen.

Zusammenfassung.

Die colorimetrische Bestimmung des Rheniums als Rhodanid wird überprüft und eine genaue Arbeitsvorschrift für ihre Ausführung gegeben.

Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums.

17. Mitteilung.

Die Abtrennung und Bestimmung kleiner Rheniummengen in technischen Produkten.

Von

Wilhelm Geilmann und Helmut Bode.

Technische Hochschule Hannover.

Gewidmet aus Auslaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 7. Februar 1948.)

Rhenium tritt gelegentlich in Hüttenprodukten aller Art, wie in Röststauben, Ofensauen, Schlacken, zementierten Metallen, in manchen Mutterlaugen und ähnlichen Stoffen in solchen Mengen auf, daß eine technische Gewinnung möglich wird. Die Ermittlung ihres Gehaltes an Rhenium ist durch colorimetrische Bestimmung[1] nach vorhergehender Abtrennung durch Destillation im Chlor- bzw. Bromwasserstoffstrom[2] möglich.

Für die betriebstechnische Überwachung ist das Destillationsverfahren zu langwierig, so daß die Entwicklung von Sonderverfahren angebracht erscheint, die, mit der colorimetrischen Bestimmung kombiniert, die schnelle Ermittlung geringer Rheniummengen ermöglichen, auch wenn daneben mehr oder weniger erhebliche Molybdänmengen vorliegen, die ja fast ständig das Rhenium begleiten werden und zusätzliche Trennungsverfahren verlangen.

I. Die Trennung mit Alkalihydroxyd.

Die einfachste Trennung des in höchster Wertigkeitsstufe vorliegenden Rheniums von den durch Lauge fällbaren Stoffen wäre deren Fällung mit

[1] Geilmann, W., Fr. W. Wrigge u. F. Weibke: Der Nachweis und die Bestimmung kleiner Rheniummengen mit Hilfe von Kaliumrhodanid und Zinnchlorür. Z. anorg. Chem. **208**, 217 (1932); vgl. diese Z. **105**, 364 (1936).

[2] Geilmann, W. u. F. Weibke: Die Abtrennung des Rheniums durch Destillation

Alkalihydroxyd, vorausgesetzt, daß die durch Adsorption zurückgehaltenen Rheniummengen praktisch zu vernachlässigen sind. Eine Abtrennung der nicht durch Lauge fällbaren Säuren müßte nur erfolgen, falls sie die colorimetrische Bestimmung des Rheniums beeinflussen, wie es bei V, Cr, Mo, W, Se und anderen der Fall ist. Dagegen könnten Elemente wie Al, Zn, Ca, Sr, Ba, Alkalimetalle usw. unberücksichtigt bleiben, da sie weder mit $SnCl_2$ noch KSCN oder dem Gemisch beider sich umsetzen, also die spätere Colorimetrie des Rheniums nicht beeinflussen, bis auf den leicht ausschaltbaren Salzfehler, den sie bei hoher Konzentration bedingen.

Arbeitsvorschrift: Die schwach saure Lösung der Probe, etwa 1 g in 25 ml, wird tropfenweise unter starkem Rühren in 25–30 ml siedende Natronlauge eingetragen, die einen Überschuß über die zur Neutralisation und völligen Fällung erforderlichen Mengen an Natriumhydroxyd enthält. Nach beendeter Fällung wird der nicht zu schwach alkalischen Lösung etwas Perhydrol[1] zugesetzt und sie noch etwa 10 Minuten auf siedendem Wasserbad erwärmt. Anschließend spült man quantitativ in einen 100 ml-Kolben, füllt nach dem Erkalten zur Marke auf, mischt gut durch und colorimetriert je nach der erwarteten Rheniummenge aliquote Teile nach dem Abzentrifugieren oder Absitzenlassen und Abfiltrieren des Niederschlages.

Das Verfahren ergibt, wie aus Tab. 1 hervorgeht, recht brauchbare Werte für den Rheniumgehalt bei Gegenwart größerer durch NaOH fällbarer Metallmengen.

Tabelle 1. *Abtrennung von Re durch Fällung mit NaOH.*

Metall und Menge	Rhenium in γ zuges.	gef.	Fehler	Metall und Menge	Rhenium in γ zuges.	gef.	Fehler
Cu 0,5 g	20	21	+ 1,0	Co 1,0 g	10	9,7	— 0,3
0,5 g	50	50	± 0,0	1,0 g	50	49,0	— 1,0
5,0 g	25	22	— 3,0	Mn 1,0 g	10	9,6	— 0,4
5,0 g	100	106	+ 6,0	1,0 g	50	50,0	± 0,0
5,0 g	120	118	— 2,0	Hg 1,0 g	10	8,8	— 1,2
Cu 4,0 g Fe 1,0 g	50	54	+ 4,0	1,0 g	50	52,0	+ 2,0
4,0 g 1,0 g	100	100	± 0,0	Cr 1,0 g	10	9,2	— 0,8
Ni 1,0 g	10	10	± 0,0	1,0 g	50	53,8	+ 3,8
1,0 g	50	48	— 2,0				

Die sowohl positiven als auch negativen Abweichungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen der eigentlichen colorimetrischen Bestimmung und zeigen, daß bei der Ausfällung der verschiedensten Metallhydroxyde Adsorption von Perrhenat nicht eintritt, wie das gleiche bereits für Molybdat bekannt ist[2].

mit Chlorwasserstoff. Z. anorg. Chem. **199**, 120 (1931); vgl. diese Z. **90**, 230 (1933). Hoffmann, James J. u. G. E. F. Lundell. J. Res. Nat. Bureau Standards **22**, 465 (1939).

[1] Der Zusatz ist nicht unbedingt erforderlich, aber empfehlenswert, um eine Reduktion von $HReO_4$ auszuschließen. Er muß unterbleiben bei Anwesenheit von Cr.

[2] Kassler, J.: Chem. Ztg. **51**, 953 (1927); vgl. diese Z. **74**, 124 (1928).

II. Die Trennung mit Bariumhydroxyd.

Durch gleichzeitigen Zusatz von Bariumsalzen bei der alkalischen Fällung mußte eine allgemeinere Anwendung dieser Trennung möglich sein, da störende Bestandteile als Bariumsalze in der alkalischen Lösung ebenfalls ausgeschieden werden, während dies für das leichter lösliche Bariumperrhenat nicht zu erwarten war. Nach den in der Literatur über die Löslichkeit des Bariummolybdats vorhandenen Angaben[1] war einerseits mit einer hinreichenden Abscheidung des Molybdäns kaum zu rechnen, andererseits versprachen die Angaben von v. Hevesy[2], der die Konzentrationsfällung des Molybdäns mit Bariumsalzen bei der Bestimmung geringster Molybdängehalte in Gesteinen benutzte, weitgehenden Erfolg.

Zur Klärung dieses Widerspruches wurde die Löslichkeit von $BaMoO_4$ unter den bei unseren Trennungsversuchen zu erwartenden Bedingungen ermittelt. In Übereinstimmung mit der Literatur ergab sich für die Löslichkeit von $BaMoO_4$ in reinem Wasser von 10° C der Wert von 8,5 mg in 100 ml entsprechend 2,8 mg Mo[3]. Wie zu erwarten, nimmt die in Lösung gebliebene Molybdänmenge mit steigender Bariumkonzentration in der Lösung schnell ab. Ein Überschuß von 2 mg $Ba^{\cdot\cdot}$/100 ml erniedrigt sie bereits auf die Hälfte, ein solcher von 20 mg $Ba^{\cdot\cdot}$/100 ml auf etwa $^1/_{10}$, während Mengen von 100 mg $Ba^{\cdot\cdot}$/100 ml die Löslichkeit auf 0,19 mg $BaMoO_4$, entsprechend 0,06 mg Mo, und 200 mg $Ba^{\cdot\cdot}$/100 ml sie sogar auf weniger als 0,15 mg $BaMoO_4$, entsprechend 0,05 mg Mo, herabdrücken, also auf Werte, die für die Zwecke der praktischen technischen Analyse ausreichen dürften.

Bei der Anwendung der Fällung mit Natronlauge unter Zusatz der ausreichenden Menge an Bariumchlorid auf die Analyse eines Mo und Re enthaltenden Kupfers zeigte sich gegenüber den in reinen Lösungen ermittelten Zahlen eine nicht unbeträchtliche Erhöhung der Löslichkeit des Bariummolybdates, bedingt durch das aus der salzsauren Analysenlösung entstehende Natriumchlorid.

Diese Vergrößerung der Löslichkeit des Bariummolybdates läßt sich durch Erhöhung der Bariumkonzentration in der Fällungsflüssigkeit weitgehend zurückdrängen, wie Versuche in einer in bezug auf NaCl 2,5%igen Lösung dartaten. Freilich war ein Zusatz von 1 g $Ba^{\cdot\cdot}$/100 ml, entstprechend 1,78 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ nötig, um die gleiche Löslichkeit, nämlich 0,11 mg $BaMoO_4$, entstprechend 0,04 mg Mo/100 ml, zu erreichen, die in NaCl-freier Lösung

[1] Smith, D. E. u. H. Bradbury: Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2930 (1891). Löslichkeit 1:17 800 entspr. 5,6 mg $BaMoO_4$/100 ml = 1,9 mg Mo; Wendehorst, E.: diese Z. **73**, 452 (1928). Löslichkeit 1:14000 bei 25° C entspr. 7,1 mg $BaMoO_4$/100 ml = 2,4 mg Mo.

[2] v. Hevesy, G. u. R. Hobbie: Z. anorg. Chem. **212**, 134 (1933).

[3] Die Angaben machen keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, da weder die Temperatur mit genügender Konstanz eingehalten, noch die völlige Einstellung des Gleichgewichtes erzwungen wurde. Für die uns allein interessierenden Zwecke der praktischen Analyse sind sie völlig ausreichend.

bereits durch einen Überschuß von 100 mg $Ba^{\cdot\cdot}$/100 ml entsprechend 178 mg $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ zu erzielen ist.

Bei gleich großem Überschuß an $Ba^{\cdot\cdot}$ in der Lösung nimmt die Löslichkeit des Bariummolybdats mit ansteigendem Natriumchloridgehalt rasch zu, wie entsprechende Versuchsreihen zeigten. Wurde $BaMoO_4$ aus 100 ml wäßriger Lösung bei einem Überschuß von 40 mg $Ba^{\cdot\cdot}$ gefällt, so blieben bei Abwesenheit von NaCl 0,12 mg Molybdän gelöst; diese Menge stieg bei gleichzeitiger Anwesenheit von 0,10 g NaCl auf 0,40 mg, bei Gegenwart von 0,50 g NaCl auf 0,90 mg und bei der von 2,5 g NaCl auf 2,90 mg Molybdän.

Die durch die Gegenwart von NaCl und anderen fremden Neutralsalzen bedingten Unsicherheiten und Fehlermöglichkeiten verschwinden, wenn bei der Fällung auf möglichst hohe Konzentration an $Ba^{\cdot\cdot}$ geachtet und die Menge der Alkalisalze möglichst gering gehalten wird. Das ist aber leicht dann zu erreichen, wenn die Fällung mit Bariumhydroxyd erfolgt, das am einfachsten fein gepulvert bis zur stark alkalischen Reaktion in die saure Lösung eingetragen wird.

Wie Versuche mit reinen Lösungen ergaben, werden Metalle genau wie durch Alkalihydroxyd gefällt und zusätzlich ausgeschieden die Säuren von As, P, V, W, Mo und Se. Das Molybdän wird bei dieser Fällung so weit entfernt, daß im Filtrat des $Ba(OH)_2$-Niederschlages die Xanthogenatprobe völlig negativ ausfällt und die empfindlichere Rhodanprobe nur so schwach anspricht, daß erst beim Ausschütteln mit 2–3 ml Äther in diesem eine gerade wahrnehmbare Gelbfärbung erscheint, die für die Bestimmung von Rheniummengen von mehr als 20 γ völlig bedeutungslos ist. Rhenium bleibt in der Lösung und kann sofort, ohne weitere Abscheidung der Bariumsalze, colorimetrisch ermittelt werden.

Die Brauchbarkeit des vorgeschlagenen Trennungsverfahrens wird durch die Zahlen der Tab. 2 erwiesen, die bei der Untersuchung von Kupferproben erhalten wurden, denen neben 100 γ Re als Perrhenat verschiedene andere Stoffe in bekannter Menge beigemischt waren. Die Einwaage betrug jeweils 1 g. Die colorimetrische Rheniumbestimmung erfolgte doppelt in je 20 ml des auf 50 ml aufgefüllten Filtrates. Eingetragen ist der aus dem Mittelwert errechnete Gehalt in γ und der Fehler in %.

Die Abtrennung des Rheniums ist demnach auch bei größeren Gehalten an Sb, Bi, Pb, Se, SO_3 und P_2O_5 möglich; dagegen verursachen größere Arsengehalte merklich zu niedrige Ergebnisse. Gehalte bis zu 1% aufwärts beeinflussen jedoch nicht.

Beim Molybdän genügen bereits Gehalte von 1%, um merkliche, wenn auch noch tragbare Rheniumverluste hervorzubringen. Molybdängehalte von mehr als 1% erhöhen die Verluste sehr schnell und bei über 10% steigen sie auf 50% und mehr, werden also völlig untragbar.

Keine Störung ist durch größere Eisengehalte zu erwarten, denn Proben mit 40% Fe ergaben in der gleichen Versuchsreihe 100 γ Re und solche mit

Tabelle 2. *Abtrennung des Rheniums nach dem Baritverfahren.*

Zusatz	mg %	5,0 0,5	10,0 1,0	20,0 2,0	50,0 5,0	100,0 10,0	200,0 20,0
Arsen	gef.: Re γ		105,0	105,0	90,0	90,0	87,5
As_2O_3	Fehler %		+5,0	+5,0	−10,0	−10,0	−12,5
Antimon	gef.: Re γ		100,0	103,7	95,0	96,3	97,5
Sb_2O_3	Fehler %		±0,0	+3,7	−5,0	−3,7	−2,5
Wismut	gef.: Re γ	101,3	100,0	96,2		106,0	103,8
$BiONO_3$	Fehler %	+1,3	±0,0	−3,8		+6,0	+3,8
Blei	gef.: Re γ		102,5	101,3	101,3		100,0
$PbCl_2$	Fehler %		+2,5	+1,3	+1,3		±0,0
Selen	gef.: Re γ		101,3		100,0	102,5	
SeO_2	Fehler %		+1,3		±0,0	+2,5	
Molybdän	gef.: Re γ	100,0	95,0	87,5	70,0	57,5	50,0
MoO_3	Fehler %	±0,0	−5,0	−12,5	−30,0	−42,5	−50,0
Schwefel	gef.: Re γ					100,0	100,0
H_2SO_4	Fehler %					±0,0	±0,0
Phosphor	gef.: Re γ			95,0		100,0	95,0
H_3PO_4	Fehler %			−5,0		±0,0	−5,0

60% Fe 96,2 γ Re, entsprechend einem Fehler von −3,8%. Auch Cadmium bedingt keine Störungen, denn in Lösungen mit 1 g Cadmium wurden anstatt 100 γ Re gefunden 102,5 γ, 97,5 γ und 105,0 γ, also durchaus brauchbare Werte.

Demzufolge ist das Baritverfahren allgemeiner Anwendung zur Abtrennung des Rheniums fähig; es versagt bei Gegenwart größerer Molybdängehalte, während solche bis 1% bei Einwaagen von 1 g praktisch wirkungslos sind. Eine große Zahl technischer Roh- und Zwischenprodukte, die meistens einen unter 1% liegenden Molybdängehalt zeigen werden, ist daher ohne Schwierigkeiten nach dem Baritverfahren auf den Rheniumgehalt erfolgreich zu untersuchen.

Arbeitsvorschrift zur Untersuchung von Zementkupfer, Cadmium, Röststaub und ähnlichen molybdänarmen Proben: 1–2 g der gut gemischten Probe[1] werden im 100 ml-Becherglas mit 7–10 m Salzsäure (1 Vol HCl, D 1,19 + 1 Vol H_2O) und bei aufgelegtem Uhrglas tropfenweise aus einer Pipette mit 1 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt. Beim Nachlassen der lebhaften Gasentwicklung wird nochmals 1 ml H_2O_2 zugefügt und hiermit fortgefahren, bis die Probe gelöst ist und nur noch Sandkörnchen, unzersetzliche Silicate und vielleicht Kohle zurückbleiben. Dann wird auf dem Sandbade der H_2O_2-Überschuß verkocht, mit heißem Wasser auf etwa 50 ml verdünnt und unter stetigem Rühren gepulvertes Bariumhydroxyd anteil-

[1] Da in technischen Produkten das Rhenium oft nesterartig und ungleichmäßig verteilt vorkommt, ist feinstes Zerreiben einer größeren Durchschnittsprobe erforderlich, wenn bei Einwaagen von 1 bis 2 g übereinstimmende Werte erhalten werden sollen.

weise zugesetzt, bis die mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzte Lösung sich beständig tief rot färbt. Man fügt etwas Perhydrol zu und hält etwa 5–10 Minuten im schwachen Sieden, wobei verdampftes Wasser, wenn nötig, zu ersetzen ist. Nach dem Abkühlen, was durch Einstellen in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, wird quantitativ in einen 50 ml- bzw. 100 ml-Meßkolben übergespült, aufgefüllt und nach dem Durchmischen in aliquoten Teilen[1] nach Abzentrifugieren oder Absitzenlassen und Abfiltrieren des Niederschlags der Rheniumgehalt colorimetrisch ermittelt, ohne daß eine weitere Molybdänabscheidung durchgeführt wird[2].

a: Zu einem Re-freien Zementkupfer der Zusammensetzung Cu 53; As 2; Sb 0,1; Pb 0,1; Fe 7,5; Mn 0,2; Bi 0,1; SiO_2 4; Rest O und Säuren ist die dem Sollgehalt entsprechende Menge an Rhenium als Perrhenat hinzugegeben worden.

b–d: Proben aus der Praxis, deren Rheniumgehalt nach dem Destillationsverfahren ermittelt ist; alle sind mehr oder weniger molybdänhaltig.

e–f: Die gleichen Proben wie bei b–d, jedoch ist der Rheniumgehalt durch Zusatz von $KReO_4$ entsprechend erhöht.

g: Re-frei; die dem Sollgehalt entsprechende Menge an Re wurde vor dem Lösen als $KReO_4$ zugegeben. Zusammensetzung: PbO 8,1; ZnO 32,4; FeO 4,0; Al_2O_3 5,5; MnO 0,8; CaO 3,7; SiO_2 3,3; C 8,9; CO_2 4,7; SO_3 3,7.

h: Re-frei, Re-Zusatz wie unter g. Zusammensetzung: ZnO 29,7; PbO 23,3; CdO 3,5; As_2O_3 0,7; SO_3 22,1; Rest Quarz, CO_2, H_2O.

k: Spurschlacke Mansfeld. Zusammensetzung: SiO_2 20,3; Al_2O_3 2,2; CaO 2,4; MgO 0,7; K_2O 3,2; FeO 60,84; MnO 1,8; CuO 4,4; ZnO 3,2; S 2,3, daneben Spuren von Mo, Ni, Co, Pb. Sie ist, wie besondere Prüfungen zeigten, selbst Re-haltig.

k_1: Die gleiche Probe wie unter k nach Zusatz von Re als $KReO_4$. Der scheinbar zu hohe Wert ist bedingt durch den ursprünglichen Re-Gehalt der Schlacke.

Wie die Zahlen der Tab. 3 erweisen, zeigen die Bestimmungen sowohl untereinander als auch mit den auf anderem, bedeutend umständlicherem Wege ermittelten Sollwerten recht gute Übereinstimmung, so daß das Verfahren durchaus empfohlen werden kann, um so mehr, als es verhältnismäßig schnell durchführbar ist.

Es werden benötigt: Abwägen der Probe 2 Minuten, Lösen 5–10 Minuten[1], Fällen 10 Minuten, Abkühlen, in Meßkolben überführen und Auffüllen, Zentrifugieren 10 Minuten, Ausführung der Farbreaktion 10 Minuten, Ausschütteln 5 Minuten, Colorimetrieren 2 Minuten, Auswertung 1 Minute; im ganzen also rund 45 Minuten, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß gleichzeitig serienweise gearbeitet werden kann und so der eigentliche Arbeitsbedarf auf etwa $^1/_2$ bis $^1/_3$ dieser Zeit heruntergedrückt werden kann.

Im Gegensatz hierzu werden für die Einzelbestimmung nach dem Destillationsverfahren erforderlich sein: Abwägen und Lösen der Probe rund

[1] Die verwendete Lösungsmenge richtet sich nach dem erwarteten Rheniumgehalt. Im allgemeinen wird man mit einem Anteil von 20 ml des erhaltenen Filtrates auskommen und nur bei sehr armen Proben größere Anteile verwenden. Letztere werden aber besser auf etwa 20 ml eingeengt, ehe man die colorimetrische Rheniumbestimmung durchführt. Bei dieser ist auf die Neutralsalzwirkung der insgesamt entstehenden etwa 5–6 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ Rücksicht zu nehmen.

[2] Enthält die Probe erhebliche Mengen an Alkalisalzen, so muß das in Lösung gebliebene Molybdän vor der colorimetrischen Bestimmung des Rheniums nach der Xanthogenatmethode abgetrennt werden.

Tabelle 3. *Rheniumbestimmung in technischen Produkten.*

Probe	Rhenium Sollgehalt %	Rhenium gefunden % 1	2	3	Mittel %	Fehler in %
Zementkupfer a .	0,0200	0,0192			0,0192	—0,0008
Zementkupfer b .	0,0420	0,0420	0,0415	0,0440	0,0425	+0,0005
Zementkupfer c .	0,024	0,021	0,026	0,023	0,0233	—0,0007
Zementkupfer d .	0,025	0,0255	0,0270	0,0235	0,0253	+0,0003
Zementkupfer e .	0,0525	0,0538	0,0520		0,0529	+0,0004
Zementkupfer f .	0,0625	0,0634	0,0627		0,0630	+0,0005
Zinkasche g . . .	0,0100	0,0104	0,0101		0,0103	+0,0003
Röststaub h . . .	0,0100	0,0105	0,0100	0,0110	0,0105	+0,0005
Zementcadmium i	0,0100	0,0105	0,01025	0,00975	0,0102	+0,0002
Spurschlacke k .	unbek.	0,0013	0,0010	0,00095	0,0011	—
Spurschlacke k_1 .	0,0100	0,0113	0,0110		0,0112	+0,0012

10 Minuten[1], Destillieren 2–3 Stunden, Fällung des Destillates mit H_2S 2–3 Stunden, Filtrieren ½ Stunde, Lösen in Natronlauge und H_2O_2 10 Minuten, Abfiltrieren des Asbestes 10 Minuten, colorimetrische Bestimmung mit Abtrennung des Molybdäns 30 Minuten. Im ganzen also mindestens 7–9 Stunden.

Die Abtrennung des Molybdäns vom Rhenium.

Die Abtrennung geringster Rheniummengen aus molybdänreichen Proben, etwa Molybdänmineralen oder hochwertigen Produkten ist allein nach dem Destillations- bzw. Röstverfahren bei Verarbeitung größerer Mengen möglich.

Technische Molybdänkonzentrate mit Rheniumgehalten von einigen hunderstel Prozenten können wie nachfolgend angegeben verarbeitet werden, ebenso alle die technischen Roh- und Zwischenprodukte, die neben geringen Rheniumgehalten so große Molybdänmengen führen, daß die Fällung mit Bariumhydroxyd nicht anwendbar ist.

Von besonderer Bedeutung ist die Abtrennung kleinster Molybdänmengen aus den für die colorimetrische Bestimmung des Rheniums vorgesehenen Lösungen. Sie erfolgt nach dem von L. C. Hurd vorgeschlagenen Xanthogenatverfahren[2] und sollte stets durchgeführt werden, um die der Abtrennung entgangenen Molybdänspuren zu entfernen, bzw. die Sicherheit zu geben, daß Molybdän abwesend und eine Fälschung des Rheniumwertes ausgeschlossen ist.

---

[1] Die Lösegeschwindigkeit hängt sehr von der Art der Probe ab und kann in weiten Grenzen schwanken.

[2] Hurd, L. C.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. 8, 15 (1936); vgl. diese Z. **109**, 53 (1937).

Die Abtrennung des Molybdäns als Xanthogenat.

Die neutrale Lösung wird in einem Scheidetrichter passender Größe je 20 ml Lösung mit 5 ml 20%iger HCl angesäuert[1]. Hierauf setzt man je nach der Molybdänmenge 2 bis 5 Tropfen Xanthogenatreagens zu und schüttelt die hell bis dunkel kirschrot gewordene Lösung mit 2–5 ml Chloroform aus. Die Extraktion wird mit jeweils 2 ml Chloroform wiederholt, bis dieses völlig farblos bleibt. Bei sehr starker Molybdänreaktion ist es zweckmäßig, durch nochmaligen Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Reagens und Ausschütteln mit Chloroform die Vollständigkeit der Umsetzung zu erweisen.

Die so völlig von Molybdän befreite Lösung wird mit KSCN und $SnCl_2$ versetzt und das Rhenium bestimmt.

Die Abtrennung des Molybdäns gelingt völlig und die colorimetrische Rheniumbestimmung ergibt zufriedenstellende Werte. So wurde neben 100 γ Molybdän anstatt 30, 40, 60 und 80 γ Rhenium gefunden 32, 42, 57 und 79 γ, neben 500 γ Molybdän ergaben sich anstatt 10, 20 und 50 γ Rhenium 9,5, 19, 18 und 46 γ. Dabei muß aber vorausgesetzt werden, daß die Lösungen völlig oxydiert sind und so das Molybdän als Molybdat und das Rhenium als Perrhenat enthalten.

Die Xanthogenatlösung kann aus festem Kaliumxanthogenat frisch bereitet werden, sie wird aber einfacher erhalten, wenn gleiche Teile reiner Schwefelkohlenstoff und frisch bereitete, alkoholische Kalilauge (gesättigt) einige Zeit geschüttelt werden. Diese alkoholische Lösung ist einige Tage haltbar im Gegensatz zur wäßrigen Lösung.

Zum Ausschütteln dient reines Chloroform, das durch einfache Destillation der gesammelten Extrakte im sofort verwendungsfähigen Zustande wieder gewonnen wird.

Die Abtrennung des Molybdäns mit 8-Oxychinolin.

Das bereits 1931 empfohlene 8-Oxychinolin[2] ist auch zur Abtrennung der die colorimetrische Rheniumbestimmung unmöglich machenden Molybdänmengen bis zu 0,2 g aufwärts geeignet, wenn der in der Lösung vorhandene Reagensüberschuß und das gelöst gebliebene Molybdän beseitigt werden. Besondere Versuche mit 5–40 mg Molybdän ergaben, daß pro 50 ml Fällungsvolumen 12–18 γ Molybdän gelöst bleiben und daß das ausfallende Oxychinolat keine Neigung zeigt, Rhenium in merklicher Menge mitzureißen. Von anderer Seite[3] ist das Oxinverfahren bereits in diesem Sinne angewandt,

[1] Die Abtrennung gelingt auch in schwach saurer Lösung. Die angegebene Säurekonzentration wurde hier in Rücksicht auf die anschließende colorimetrische Bestimmung des Rheniums gewählt.

[2] Geilmann, W. u. F. Weibke: Eine einfache Trennung von Rhenium und Molybdän. Z. anorg. Chem. **199**, 347 (1931).

[3] Bibikova, V. I.: Redkie metally (russ) **4**, Nr. **6**, 24 (1935); Chem; Zbl. **108** I, 941 (1937); vgl. diese Z. **113**, 224 (1938).

jedoch in solch umständlicher Weise durchgeführt worden, daß es als technisch brauchbares Verfahren nicht zu empfehlen war.

Es zeigte sich, daß der für die quantitative Molybdänabscheidung erforderliche Reagensüberschuß nachträglich als Zinkoxychinolat[1] zu entfernen ist, das unter den gleichen Bedingungen wie Molybdän ausfällt. Da sowohl Zinksalze als auch das als Puffer zuzusetzende Ammonacetat außer ihrer Neutralsalzwirkung keine Störung der Rheniumbestimmung bewirken, konnte eine zuverlässige Bestimmung beider Stoffe nach folgender Arbeitsvorschrift erreicht werden.

Arbeitsvorschrift: Die Lösung, die 5–100 mg Molybdän als Molybdat in 50 ml enthalten soll, wird gegen Methylorange neutralisiert und mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert. Nach Zusatz weniger Tropfen Bromwasser zur Zerstörung des Indikators werden 3 ml 2 n Ammoniumacetatlösung zugefügt. Man erhitzt zum Sieden, kocht bis zum Aufhören des Bromgeruches und fällt Molybdän mit einer gesättigten Lösung von 8-Oxychinolin in Alkohol aus. Die durch Reagensüberschuß deutlich gelb gefärbte Flüssigkeit wird noch 2–3 Minuten im Sieden gehalten und heiß durch einen Filtertiegel abgesaugt. Gewaschen wird mit heißem Wasser, bis dieses farblos abläuft. Der Molybdänniederschlag kann, falls keine anderen mit Oxychinolin fällbaren Stoffe zugegen sind, getrocknet und zur Molybdänbestimmung verwendet werden.

Das Filtrat wird auf rund 50 ml eingeengt und siedend tropfenweise mit einer 5%igen wässerigen $ZnCl_2$-Lösung versetzt, bis sich die Lösung völlig entfärbt hat. Dann wird noch ½ ml Zinklösung im Überschuß zugefügt und rund 2–3 Minuten weiter erwärmt. Der grünliche Zinkniederschlag wird nach dem schnell eintretenden Absitzen abgesaugt und mit 10–20 ml siedendem Wasser gewaschen.

Das schwach gelbstichige Filtrat wird auf 20 ml eingeengt und mit 1–2 ml Perhydrol versetzt, worauf die bräunlich gewordene Flüssigkeit völlig farblos werden muß. Tritt dies nicht im Verlauf kurzer Zeit ein, so wird noch weiter (½–1 ml) Perhydrol zugefügt und dessen Überschuß durch Kochen zerstört.

Nach dem Abkühlen entfernt man das noch vorhandene Molybdän nach dem Xanthogenatverfahren und ermittelt anschließend das Rhenium colorimetrisch mit KSCN und $SnCl_2$ in üblicher Weise.

Tab. 4 gibt die nach vorstehendem Arbeitsverfahren mit reinen Molybdat- und Perrhenatlösungen erhaltenen Werte, die den meisten Anforderungen genügen dürften, obgleich die Tendenz zu geringen Minuswerten vorhanden ist.

Grundvoraussetzung für das Gelingen der Bestimmung ist die vollständige Oxydation der zur eigentlichen Rheniumbestimmung dienenden Lösung. Sie ist sofort daran zu erkennen, daß auf Zusatz von Xanthogenat zur schwach sauren Lösung eine rotviolette Färbung eintritt. Bleibt diese aus, so wird das Xanthogenat mit einigen ml Chloroform ausgeschüttelt, die Lösung alkalisch gemacht, mit H_2O_2 erwärmt und die Xanthogenatreaktion wiederholt. Eine Oxydation der bereits mit KSCN und $SnCl_2$ versetzten Lösung führt nicht mehr zum Ziel, da sich dann bei erneutem Zusatz von

[1] Neuere Versuche ergaben, daß überschüssiges Oxin zugleich mit gelöstem Molybdän durch Ausäthern zu entfernen ist. Hierüber wird später berichtet.

Tabelle 4. *Colorimetrische Bestimmung des Rheniums nach Abtrennung des Molybdäns durch 8-Oxychinolin.*

Angewandt		Gefunden		Fehler	
Mo mg	Re γ	Mo mg	Re γ	Mo mg	Re γ
23,66	50,0	23,58	45,0	—0,08	—5,0
43,23	50,0	43,41	53,0	+0,18	+3,0
101,71	50,0	101,92	48,0	+0,21	—2,0
22,06	50,0	21,84	49,5	—0,22	—0,5
56,79	50,0	56,32	48,0	—0,47	—2,0
69,45	50,0	69,19	45,0	—0,26	—5,0

Xanthogenat eine mit Chloroform ausschüttelbare Gelbfärbung entwickelt und beim nun folgenden Zusatz von KSCN und $SnCl_2$ eine orange bis rote Färbung erscheint, die die Rheniumbestimmung ausschließt.

Enthält die zu untersuchende Probe gleichzeitig eine größere Menge anderer durch 8-Oxychinolin fällbarer Stoffe, so ist nicht nur die Molybdänbestimmung unmöglich, sondern die große Menge des Oxinniederschlages schließt jede Verarbeitung aus. In solchen Fällen empfiehlt es sich, zunächst durch alkalische Fällung die störenden Schwermetalle zu entfernen und das Filtrat mit Oxychinolin zu fällen.

Bleiben trotzdem noch reichliche Mengen der durch Oxychinolin fällbaren Elemente wie Aluminium, Zink usw. in Lösung, so bleibt nur übrig, in der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern Molybdän und Rhenium zunächst durch Druckfällung mit Schwefelwasserstoff abzutrennen[1], die Sulfide in H_2O_2 und Natronlauge zu lösen und in dieser Lösung die Molybdän-Rhenium-Trennung durchzuführen.

Die Abtrennung des Molybdäns mit α-Benzoinoxim.

Nach amerikanischen Angaben[2] eignet sich Benzoinoxim zur Fällung von Molybdän und zu dessen Trennung von zahlreichen anderen Elementen, während Perrhenate allein nicht gefällt werden. Da benzoinoximhaltige Lösungen allein keine Färbung mit KSCN und $SnCl_2$ geben, mußte die unmittelbare Bestimmung des Rheniums im Filtrate der Molybdänfällung möglich sein.

Nachprüfungen ergaben, daß bei Innehaltung der unten angegebenen Arbeitsvorschrift das Molybdän bis auf etwa 30 γ entfernt wurde, so daß vor der colorimetrischen Rheniumbestimmung das in Lösung gebliebene Molybdän nach der Xanthogenatmethode abgetrennt werden muß.

Wie Tab. 5 zeigt, ist die Bestimmung beider Elemente mit recht gutem Erfolg möglich, wenn in folgender Weise gearbeitet wird.

[1] Geilmann, W. u. Mitarbeiter: Z. anorg. Chem. **195**, 289 (1931); vgl. diese Z. **126**, 321 und 418 (1943).

[2] Knowles, H. B.: Bur. Stand. J. Research **9**, Nr. 453, 1 (1932); vgl. diese Z. **98**, 362 (1934).

Arbeitsvorschrift: Die neutrale Lösung, die nicht mehr als 30 mg Molybdän als Molybdat enthalten soll, wird auf ein Volumen von 20 ml gebracht, mit 5 ml 20%iger HCl versetzt und auf 5–10° C abgekühlt. Man setzt Filtrierpapierbrei und etwas Bromwasser zu und fällt das Molybdän durch Zutropfen einer 2,5%igen Lösung von Benzoinoxim in Aceton, gegebenenfalls wird etwas Bromwasser nachgegeben, so daß die Lösung stets gelb gefärbt bleibt. Nach dem Zusammenballen des Niederschlages wird durch ein Weißbandfilter filtriert. Gewaschen wird mit schwach angesäuertem, eiskaltem Wasser, dem je 100 ml 5 ml der 2,5%igen Lösung von Benzoinoxim in Aceton zugesetzt sind. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen in MoO_3 übergeführt.

Filtrat und Waschwasser werden auf etwa 20 ml eingeengt, wobei zum Schluß etwas H_2O_2 zugegeben wird. Man entfernt das in Lösung gebliebene Molybdän als Xanthogenat und bestimmt das Rhenium colorimetrisch mit KSCN und $SnCl_2$. Die Colorimetrierung der Ätherextrakte erfolgt sofort nach dem Ausschütteln.

Tabelle 5. *Colorimetrische Bestimmung des Rheniums nach Abtrennung des Molybdäns durch α-Benzoinoxim.*

Angewandt		Gefunden		Fehler	
Mo mg	Re γ	Mo mg	Re γ	Mo mg	Re γ
5,00	50,0	4,96	48,0	—0,04	—2,0
10,00	50,0	10,06	53,0	+0,06	+3,0
20,00	50,0	19,87	50,0	—0,13	±0,0
30,00	50,0	29,87	52,0	—0,13	+2,0

Als Nachteil der Fällung des Molybdäns mit Benzoinoxim erweist sich das große Volumen des Niederschlages, das die Abtrennung etwas größerer Mengen recht lästig werden läßt und das Auswaschen erschwert.

Beim Einengen des Filtrates tritt Reduktion ein, so daß eine nachträgliche sehr sorgfältige Oxydation mit H_2O_2 erforderlich wird, ehe eine Weiterverarbeitung möglich ist. Da die Xanthogenatreaktion ebenso wie bei dem Oxinverfahren erfolgen muß, tritt keine Ersparnis an Zeit ein. Im übrigen erwies sich die Färbung des Ätherextraktes als wenig konstant, so daß zuverlässige Werte nur bei sofortiger Messung erhalten werden.

Für einige Sonderfälle, wo die anderen vorgeschlagenen Verfahren versagen, könnte die Methode herangezogen werden[1].

Kritik der vorgeschlagenen Verfahren.

Die einfache Abtrennung des Rheniums durch Fällung der Begleitelemente mit Natronlauge ist praktisch auf die Sonderfälle beschränkt, wo Molybdän fehlt und keine sonstigen störenden Stoffe zugegen sind. Sie ist aber als Vortrennung wichtig, um in der Kombination mit dem Xanthogenatverfahren oder der Oxychinolinfällung allgemeinere Aufgaben anfassen zu können.

[1] Die quantitative Bestimmung des Rheniums im Filtrate der Molybdänfällung durch Fällung mit Nitron ist nicht möglich, da bei den für diese geltenden Bedingungen Benzoinoxim und Nitron einen Niederschlag geben, der von Wasser nicht gelöst wird, so daß erheblich zu hohe Rheniumwerte erhalten werden.

Das Baritverfahren ist zu allgemeinerer Anwendung geeignet, es versagt nur bei höheren Molybdängehalten, Fälle, die nicht allzu häufig sein dürften.

Die Abtrennung des Molybdäns durch Ausschütteln des Xanthogenats mit Chloroform ist für die gesamte colorimetrische Rheniumbestimmung von grundlegender Wichtigkeit, da es hiermit am einfachsten und sichersten gelingt, die neben Rhenium fast immer vorhandenen und vorhergehenden Abtrennungen entgangenen Molybdänmengen zu beseitigen. Sie ist aber nur für diesen Sonderzweck brauchbar. Sobald die abzutrennende Molybdänmenge auf mehr als 1 mg steigt, werden merkliche Rheniumverluste auftreten. Die Prüfung mit Xanthogenat muß daher vor jeder colorimetrischen Rheniumbestimmung grundsätzlich angestellt werden, um vor Täuschungen sicher zu sein, es sei denn, daß in Lösungen gearbeitet wird, die ohne Zweifel auch von Spuren Molybdän frei sind.

Nur für Sonderfälle, z. B. für die Abtrennung von mehr als 10 mg Molybdän je g Einwaage, ist die Oxychinolinmethode heranzuziehen. In vielen Fällen der Praxis muß sie sich an eine Vortrennung mit Natronlauge anschließen, um die ebenfalls durch Oxychinolin fällbaren und den Niederschlag so stark vergrößernden Schwermetalle zu beseitigen.

Die Abtrennung des Molybdäns durch α-Benzoinoxim bietet im allgemeinen keine Vorteile gegenüber der Oxychinolatfällung.

Die aufgeführten Verfahren ermöglichen, allein oder in passender Kombination nacheinander verwandt, in den Fällen der Praxis Rheniummengen bis zu $2\text{–}5 \cdot 10^{-4}$% in 1–2 g Einwaage zu erfassen und quantitativ zu bestimmen, wie die an einem Oxydgemisch durchgeführten Versuche bestätigen. Dieses Gemisch enthielt je 100 mg Fe, Se, Mo, je 50 mg Ni, Co, Cu, Mn, Al, Zn, Cd, Hg, Pb, As, Sb, Bi, V, sowie 100 γ Re. Es wurde in HCl und H_2O_2 gelöst, in Natronlauge eingegossen und filtriert. Das neutralisierte Filtrat wurde zur Beseitigung des die Baritfällung störenden Molybdäns mit Oxychinolin gefällt und das danach anfallende Filtrat nach dem Baritverfahren behandelt, wodurch gleichzeitig auch der Überschuß an 8-Oxychinolin beseitigt wurde. Im eingeengten und mit H_2O_2 oxydierten Filtrate wurden die geringen, durch das anwesende Natriumchlorid in Lösung gehaltenen Molybdänmengen nach dem Xanthogenatverfahren beseitigt. Anschließend nahm man die colorimetrische Rheniumbestimmung vor, die anstatt der angewandten 100 γ Re 91,5, 90,0 bzw. 95,0 γ Re ergab, entsprechend 0,0097% statt 0,0105%, also eine Differenz von 0,0008%.

Über die Auflösung technischer Proben.

Die Auflösung metallischer und oxydischer Proben ist meistens leicht möglich in Salzsäure-Perhydrol[1], indem etwa 1 g der Probe mit 6–10 ml Salzsäure (1 : 1) übergossen und milliliterweise mit im ganzen 2–5 ml Per-

[1] Salkowski, E.: Chem. Ztg. **40**, 448 (1916); vgl. diese Z. **56**, 54 (1917).

hydrol versetzt wird. Unter lebhaftem Aufschäumen (daher bedecktes Gefäß verwenden) erfolgt Lösung, die beim Erwärmen meistens in wenigen Minuten beendet ist und nur unlösliche Silicate, Kohlestückchen usw., aber kein Rhenium hinterläßt. Rheniumverluste unterbleiben, wenn nicht unnötig weit oder gar zur Trockne eingeengt wird.

Nicht zu empfehlen ist das Lösen in Salzsäure unter Zusatz von Chlorat. Die Auflösung erfolgt im allgemeinen gut, jedoch bestehen Schwierigkeiten in der restlosen Entfernung des Chlorates, das die colorimetrische Bestimmung stört.

Gemische von HCl und HNO_3 sind zum Lösen anwendbar, vor allem, wenn ein unnötig hoher HNO_3-Zusatz unterbleibt.

Während frisch gefällte Sulfide von Rhenium und Molybdän leicht durch Behandlung mit Natronlauge und H_2O_2 oder Salzsäure und H_2O_2 gelöst werden, leisten gealterte, getrocknete oder gar hoch erhitzte Sulfide den genannten Lösungsmitteln erheblichen Widerstand. Das gilt vor allem für die beim Auslaugen von Alkali-Schwefel-Schmelzen hinterbleibenden Massen, die mehr oder weniger reichlich ein in Säuren und Laugen unlösliches Doppelsalz[1] enthalten, das nur durch oxydierende alkalische Schmelze aufgeschlossen wird. In solchen Fällen muß ein beim oxydierenden Lösen mit Säure hinterbleibender dunkler Rückstand durch Ätznatron-Superoxyd-Schmelze zersetzt und die wäßrige Lösung der Schmelze auf Re geprüft werden. Bleiben größere Sulfidmengen beim Behandeln mit Säuren zurück, dann wird am besten die gesamte Probe mit der 5–8fachen Menge des Na_2CO_3- bzw. $NaOH$–Na_2O_2-Gemisches aufgeschlossen und die wäßrige Lösung der Schmelze weiter untersucht. Bleibt nur wenig zurück, so empfiehlt sich, nur den Rückstand aufzuschmelzen und die saure Lösung mit dem wäßrigen Extrakt der Schmelze zu vereinigen und weiter zu verarbeiten.

Zusammenfassung.

Es werden Arbeitsvorschriften zur Bestimmung kleiner Rheniumgehalte in technischen Produkten gegeben, beruhend auf der Abtrennung der Begleitstoffe durch Fällung mit Natrium- bzw. Bariumhydroxyd und colorimetrischer Bestimmung des Rheniums im Filtrat. Ebenso wird die Abtrennung kleiner Rheniummengen von Molybdän durch Fällung mit 8-Oxychinolin bzw. α-Benzoinoxim kritisch überprüft. Die Leistungsfähigkeit der einzelnen Verfahren wird an Beispielen aus der Technik erwiesen.

[1] Geilmann, W. u. G. Lange: Diese Z. **126**, 329 (1943).

Die Bestimmung des Fluors.

Von

KURT WIECHERT und MARIE-LUISE BURANDT.

Abteilung für Physikalische Chemie des Chemischen Institutes Greifswald.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 6. März 1948.)

Von den zwanzig in der Erdrinde häufiger vorkommenden Elementen bereiten wenige bei ihrer Bestimmung soviel Schwierigkeiten wie gerade das Fluor. Denn einmal ist der Fluorgehalt des Objektes meist ziemlich gering, wodurch eine Bestimmungsmethode erforderlich wird, welche eine hohe Genauigkeit mit einer hinreichenden Unempfindlichkeit gegen größere Mengen von Fremdstoffen vereinigt. Zum anderen sind die zu untersuchenden Substanzen chemisch außerordentlich verschieden: Mineralien und Wässer; Zähne, Knochen und anderes biochemisches Material; Nahrungsmittel und Insektizide; Produkte der Düngemittel- und Aluminiumindustrie – dies sind nur die Hauptgruppen von Materialien, deren Fluorgehalt genau bekannt sein muß. Diese Vielzahl von Objekten hat zur Folge, daß die Bestimmungsmethoden häufig nur für einen speziellen Fall entwickelt wurden und nur für diesen geeignet bzw. noch nicht auf ihre allgemeine Brauchbarkeit hin überprüft worden sind. Dies gilt besonders für die zahlreichen colorimetrischen und maßanalytischen Verfahren, aber auch für die gewichtsanalytische Bleichlorfluoridmethode. Man vermißt eine allgemein anwendbare Bestimmungsmethode, die auch noch verläßlich bleibt, wenn über die chemische Natur der Probe nur wenig bekannt ist. Für diesen Zweck erscheint uns die Fällung als Calciumfluorid besonders geeignet, denn sie erfordert keine besondere Ausrüstung; störende Anionen – mit Ausnahme von Sulfat – können ohne große Schwierigkeiten vor der Fällung entfernt werden; schließlich ist in Zweifelsfällen und zur Beurteilung der Ergebnisse anderer Methoden immer wieder dieses Verfahren herangezogen worden.

Nachstehend soll zunächst ein Überblick über neuere Untersuchungen der Calciumfluorid-Methode gegeben werden, anschließend folgt der Bericht über die Ergebnisse der eigenen Versuche.

Calciumfluorid ist die am schwersten lösliche der bekannteren Fluorverbindungen. Nach TREADWELL [1, 2] lösen 100 ml Wasser bei 100° 1,6 mg, während in 100 ml 10%iger Essigsäure bereits 11 mg in Lösung gehen. Daher schlug auch der Versuch von MEYER und SCHULZ [3] fehl, Fluor in essigsaurer Lösung als Calciumfluorid zu fällen, es bleiben davon durchschnitt-

lich 2,6% gelöst. Tseng, Hu und Chiang [4] sahen sich beim Arbeiten in essigsaurem Medium genötigt, eine Korrektur für die Löslichkeit anzubringen. Mougnaud [5] kommt zum gleichen Ergebnis und stellt darüber hinaus noch fest, daß auch in Lösungen von Ammoniak, Ammoniumacetat und Ammoniumchlorid die Löslichkeit des Calciumfluorides größer ist als in Wasser. Da ferner der aus schwach saurer Lösung entstandene Niederschlag stets schleimig, schlecht filtrierbar ausfällt und imstande ist, Calciumsalze zu adsorbieren, so ist die Anwendung dieser Methode nicht eben ratsam.

Wesentlich größerer Beliebtheit erfreute sich die Fällung in natriumcarbonathaltiger Lösung nach Treadwell [6]. Der Mischniederschlag von Calciumfluorid und -carbonat läßt sich gut abfiltrieren, wird geglüht, mit Essigsäure vorsichtig erhitzt und das dabei gebildete Calciumacetat mit Wasser ausgewaschen, so daß Calciumfluorid allein zurückbleibt. Der Arbeitsgang wird durch das Glühen des Mischniederschlages verlängert; dies ist jedoch nicht zu umgehen, da hierdurch erst das Calciumfluorid so weit verdichtet wird, daß die bekannten Schwierigkeiten bei der letzten Filtration nicht mehr auftreten. Als eine Abart dieses Verfahrens ist die Arbeitsvorschrift von Krause zu bewerten [7]. Die Fällung wird in der Siedehitze vorgenommen mit einer Suspension von Calciumhydroxyd. Eventuell mit ausgefallenes Calciumcarbonat und Schwermetallhydroxyde – nicht aber die von Eisen und Mangan! – werden mit 25%iger Ameisensäure in Lösung gebracht, der verbleibende Niederschlag wird geglüht, die Menge des darin enthaltenen Calciumoxyds durch Titration ermittelt und von der Auswage abgezogen. Beide Methoden liefern meist zu niedrige Werte, was wohl weniger auf die Löslichkeit des Calciumfluorides zurückzuführen ist, als auf Verluste, die beim Behandeln des Mischniederschlages mit Säure eintreten, da nach Angabe von Kandilarow [8] und Hanak [9] schon organische Säuren in geringem Maß aus Calciumfluorid Fluorwasserstoff freimachen. In neuerer Zeit wurde die Fällung in sodahaltiger Lösung wohl nur von Giammona empfohlen [10], jedoch von Karasinski [11] sowie Carrière und Rouanet [12] abgelehnt.

Um den durch das Ansäuern bedingten Fehler zu vermeiden und doch die Tatsache zu verwerten, daß sich mit steigendem p_H-Wert die Filtrierbarkeit des Calciumfluoridniederschlages verbessert, wurde versucht, in schwach ammoniakalischer Lösung zu fällen [12, 13, 14]. Der Erfolg blieb zweifelhaft. Pflaum und Wenzke [15] haben zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Mougnaud [5, 16] findet zu hohe Werte, denn die ammoniakalische Lösung nimmt Kohlendioxyd aus der Luft auf, so daß der Niederschlag stets Calciumcarbonat enthält. Bei Leerversuchen, entsprechend der Bestimmung von 250 mg Fluor, wurden 8 mg Calciumcarbonat festgestellt, während sich nach Carrière und Jannssens [17] höchstens 2 mg bilden können. Trotzdem hält aber Mougnaud die Methode für einigermaßen brauchbar, weil er einen Fehlerausgleich vermutet zwischen Mehrgewicht, bedingt durch Cal-

ciumcarbonat, und Mindergewicht, verursacht durch Löslichkeit des Calciumfluorids, wobei er die letztere in der ammoniakalischen Lösung mit 22 mg/l unseres Erachtens zu niedrig in Rechnung setzt. Da zudem bei diesen Verfahren Eisen und Aluminium als Hydroxyde störend in Erscheinung treten können, ist es in der Folge wenig angewendet worden. Über unsere eigenen Erfahrungen damit sei weiter unten berichtet.

Somit genügen die Fällungen sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung keineswegs strengen analytischen Anforderungen, und es erscheint nach wie vor am zweckmäßigsten, in neutralem Medium zu arbeiten. Die Kunstgriffe zur Verbesserung der Filtrierbarkeit des Niederschlages seien ebenfalls im praktischen Teil besprochen.

Obwohl nach Angaben von Treadwell [1] und Mougnaud [5] das Erhitzen des Calciumfluorides auf schwache Rotglut (800°) keine Fluorverluste nach sich zieht, wird bei einer ganzen Reihe von Arbeitsvorschriften diese Operation umgangen. Vaughn und Nieuwland [18] sowie Tseng, Hu und Chiang [4] trocknen den mit Aceton gewaschenen Niederschlag bei 180° zur Konstanz. Beliebter ist ein anderer Weg: Die Fällung erfolgt mit einer bestimmten, überschüssigen Menge eingestellter Calciumsalzlösung, und das nicht zur Bindung des Fluor benötigte Calcium wird im Filtrat in bekannter Weise als Oxalat ausgeschieden und mit Permanganat titriert [4, 19]. Die Schwierigkeit des Calciumfluorid-Verfahrens liegt jedoch in der Filtration des Niederschlages, welche hier ebenso durchgeführt werden muß wie bei den rein gewichtsanalytischen Verfahren. Einen Fortschritt demgegenüber bringt nur der Vorschlag von Übel [20], der nach Ausscheidung des Calciumfluorides ohne vorherige Filtration das überschüssige Calcium als Oxalat fällt. Der so gewonnene Mischniederschlag von Calciumfluorid und -oxalat läßt sich bequem filtrieren und wird dann mit Permanganat titriert. Leider fehlen Angaben über die Genauigkeit.

Eine Störung der Bestimmung wird naturgemäß immer dann erfolgen, wenn andere Ionen vorliegen, die ebenfalls schwer lösliche Calciumsalze bilden, also bei Gegenwart von Sulfat, Phosphat, Silicat, Aluminat, Oxalat, Tartrat, Carbonat und eventuell auch Borat. Carbonate werden vor der Fällung durch sorgfältiges Neutralisieren in der Hitze zersetzt. Die nur selten auftretende Weinsäure kann in saurer Lösung als saures Kaliumsalz oder besser in ammoniakalischem Medium als Magnesiumsalz gefällt werden. Oxalsäure wird durch vorsichtiges Zugeben von Permanganat zerstört oder bequemer mit Silbernitrat nach Rose in neutraler Lösung ausgefällt, wobei gleichzeitig die Phosphate und Arsenate beseitigt werden [6, 21]. Diese Art der Abtrennung ist von Müller und Wagner kritisiert worden [22]. Ferner kann Phosphorsäure auch an Metazinnsäure [7] oder zusammen mit Kieselsäure an frisch gefälltem Cadmiumhydroxyd adsorbiert werden [23]. Nach Chapmann [24] fällt aus essigsaurer Ammoniumacetatlösung nur Calciumfluorid und nicht Calciumphosphat; das Verfahren ist jedoch fehlerhaft infolge

der erhöhten Löslichkeit des Calciumfluorids in Ammoniumacetatlösung [5]. Eine Trennung bzw. Bestimmung von Calciumfluorid und -aluminat haben Tananajew und Sswatschenko ausgearbeitet [25]. Für die Entfernung der Kieselsäure vor der Fluorbestimmung hat sich die Behandlung mit Ammoniumcarbonat und ammoniakalischem Zinkhydroxyd nach Berzelius-Treadwell bisher wohl am besten bewährt [6, 10, 26, 27]. Bei Anwesenheit von Borsäure wird mit Calciumsalz gefällt und aus dem geglühten Niederschlag das Calciumborat mit 2 n Essigsäure herausgelöst [23]; nach Ruff stört Borsäure die Fällung des Calciumfluorids gar nicht [28].

Am schwierigsten gestaltet sich die Abtrennung von Sulfaten. Nach Clarke und Bradshaw [29] wird aus ammoniumchloridhaltiger Lösung mit einer bestimmten Menge Calciumchlorid gefällt, der Mischniederschlag von Calciumfluorid und -sulfat geglüht, sodann das Calciumsulfat mit Salzsäure herausgelöst und im Filtrat die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Die erhaltenen Werte müssen einer Korrektur unterzogen werden, da die Sulfatbestimmung erfahrungsgemäß durch größere Mengen Calcium gestört wird und die Löslichkeit des Bariumsulfats mit der Menge der Salzsäure zunimmt. Sulfat, Phosphat und Carbonat enthaltende Mineralien kann man nach Scott [19] vor dem alkalischen Aufschluß mit 10%iger Essigsäure ausziehen, wobei nur das an Fluor gebundene Calcium ungelöst zurückbleiben soll. Hierbei wird aber die Löslichkeit des Calciumfluorids in 10%iger Essigsäure vollkommen außer acht gelassen, was nicht zulässig ist [1]. – Der bequemste Weg zur Bestimmung von Fluor neben Sulfat bestände darin, daß die Mischung beider Calciumsalze mit Schwefelsäure vollkommen in Calciumsulfat übergeführt und aus der Gewichtszunahme der Gehalt an Calciumfluorid errechnet würde [30–32]. Dieser Weg ist aber nur dann gangbar, wenn wenig Sulfat neben viel Fluorid vorliegt; auch verbietet sich die Verwendung von Porzellantiegeln, da diese infolge der Einwirkung von Fluorwasserstoff an Gewicht verlieren und somit zu wenig Fluor gefunden wird.

Eigene Untersuchungen.

1. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid.

Wie aus der Literatur-Übersicht hervorgeht, befriedigt die Bestimmung als Calciumfluorid in saurer [3] sowie in sodaalkalischer Lösung [1, 6] nicht völlig. Widerspruchsvoll sind die Ergebnisse in bezug auf eine Fällung in Gegenwart von Ammoniak. Wir führten daher nach der Vorschrift von Carrière und Rouanet [12, 33] einige Bestimmungen durch (Einwaage rund 100 mg Fluor, in 50–100 ml Wasser gelöst + 5–7 ml konz. Ammoniak, Fällen mit Calciumchlorid in der Kälte und Aufkochen) und stellten folgendes fest: Der Niederschlag ist durchaus nicht immer gut filtrierbar, sondern mitunter sehr schleimig und haftet an den Wänden des Becherglases; die Filtration dauert entsprechend lange. Es werden stets zu hohe Werte ge-

funden, was auf der Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft und Bildung von Calciumcarbonat beruht. Versetzt man demgemäß den Tiegelinhalt nach dem Glühen vorsichtig mit Essigsäure, so erfolgt eine mehr oder weniger starke Entwicklung von Kohlendioxyd. Der Carbonatgehalt steigt mit der Dauer der Filtration an; erstreckt sich diese über mehrere Stunden, so kann das Mehrgewicht bis zu 50% betragen. Genau wie bei dem Verfahren nach Treadwell muß also der geglühte Niederschlag mit Essigsäure nachbehandelt werden, und es sind dann auch die gleichen Störungen, das heißt Fluorverluste, zu erwarten.

Die Fällung des Calciumfluorids muß demnach in neutraler Lösung erfolgen, und das Problem bestand darin, einen bequem filtrierbaren und gut auswaschbaren Niederschlag zu erzielen, ohne daß nennenswerte Mengen davon in Lösung gehen. Es war naheliegend, eine Flockung des Kolloid-Niederschlages durch Elektrolytzusatz zu versuchen, und am geeignetsten erschien hierfür ein Überschuß an Calciumchlorid, wodurch zugleich die Löslichkeit des Calciumfluorides zurückgedrängt würde [29, 34]. Wir fanden in Übereinstimmung mit Paternò [35] und Mazzucchelli [36], daß bei größerem Überschuß an Fällungsmittel der Niederschlag wieder in den Solzustand überging, vermutlich infolge von Umladung des Kolloids. Nach Treadwell und Köhl [2] wird die Löslichkeit des Calciumfluorids optimal auf den vierten Teil herabgemindert bei einer Konzentration von 0,027 MolCa/l, unter welchen Bedingungen auch Kandilarow [8] arbeitet. Unsere Versuche bestätigten dies und zeigten weiter, daß eine Fällung in sehr stark verdünnter Lösung wieder einen schleimigen Niederschlag ergibt, ferner daß die Fällung in der Siedehitze zu besseren Ergebnissen führt als in der Kälte mit anschließendem Aufkochen. Die besten Werte werden erhalten, wenn die kochende Lösung mit einem geringen Überschuß an konzentrierter Calciumchloridlösung versetzt wird bei einer Konzentration von rund 1% Natriumfluorid.

Auch der Zusatz von Fremd-Ionen, besonders Ammonium und Acetat, wurde zur Flockung des Kolloides empfohlen [3, 18]. Gegen diesen Vorschlag sprechen von vorneherein die erhöhte Löslichkeit von Calciumfluorid in Ammoniumsalzlösungen [5] sowie die Fähigkeit des Niederschlages, Acetat-Ionen zu adsorbieren [3]. Trotzdem führten wir einige Versuche in dieser Richtung durch, indem wir die Fluoridlösung mit 8 ml 65%iger Ammoniumacetat-Lösung versetzten und nach der Fällung noch einige Minuten im Sieden erhielten. Der Niederschlag setzte sich schnell ab und war gut filtrierbar, lief aber beim Auswaschen mit Wasser durchs Filter. Zudem waren die erhaltenen Werte zu hoch.

Nach Tseng, Hu, Chiang [4] und Dawihl [37] sollen die Eigenschaften des Niederschlages durch Alkoholzusatz verbessert werden. Unsere Versuche ergaben indes, daß Alkohol, Äther und Aceton vollkommen ohne Einfluß sind. Schließlich wurden auch mechanische Klärmittel empfoh-

len [15, 29]. Wir konnten durch Kochen des Niederschlages mit Filtrierpapierstückchen oder einem Brei von feinen Papierfasern keinen Fortschritt erzielen.

Zum Erfolg führte die Verwendung von Gelatine [38]. Nach der Fällung wird auf je 30 ml Lösung 1 Tropfen verflüssigte 10%ige Gelatine zugegeben. Sofern dann nicht sofort eine völlige Klärung eintritt, muß kurze Zeit auf dem Wasserbad unter gelegentlichem Umschütteln erwärmt werden. Der Niederschlag kann in einigen Minuten abfiltriert werden, jedoch ist das Auswaschen auf dem Filter außerordentlich zeitraubend. Daher gossen wir die klare Lösung durch das Filter ab, kochten den Niederschlag mit Wasser kurz auf, dekantierten erneut durch das Filter und wiederholten dies so oft, daß das Filtrat kein Calciumchlorid mehr enthielt. Dazu werden freilich 200–300 ml Wasser benötigt, wobei aber überraschenderweise keine nennenswerten Mengen Calciumfluorid in Lösung gehen (nach Treadwell und Koch [1] müßten es 4–5 mg sein!). Eine Peptisation findet beim Auswaschen nicht statt, im Gegensatz zu der durch Ammoniumacetat bewirkten Flokkung. Der mittlere Fehler bei der Bestimmung beträgt 0,2%, wie die folgenden Beleganalysen zeigen:

Einwaage mg Fluor	Auswaage mg Fluor	% Fehler
141,9	141,6	—0,21
143,9	143,8	—0,07
149,2	148,7	—0,33
170,1	170,6	+0,29
172,3	172,1	—0,11

2. Bestimmung von Fluorid neben Sulfat.

Während andere, die Bestimmung des Fluor als Calciumfluorid störende Anionen verhältnismäßig leicht vor der Fällung entfernt werden können, wie schon oben ausgeführt, bereitet die Abtrennung von Sulfat ernstliche Schwierigkeiten. Wir haben für diesen Zweck einen Vorschlag von Schwerin [39] ausgearbeitet: Fluorid und Sulfat werden gemeinsam als Calciumsalze gefällt, filtriert, geglüht und gewogen. Der Mischniederschlag wird im Tiegel mit Bor- und Perchlorsäure abgeraucht, wobei alles Fluor als Bortrifluorid entweicht. Der Rückstand enthält dann außer dem Calciumsulfat Calciumperchlorat sowie überschüssige Bor- und Perchlorsäure. Diese Stoffe werden herausgelöst, das zurückbleibende Calciumsulfat erneut geglüht und gewogen. Die Differenz beider Wägungen ergibt die Menge Calciumfluorid.

Vorversuche ergaben, daß Calciumsulfat beim Erhitzen mit Bor- und Perchlorsäure nicht angegriffen wird, daß Fluor dabei quantitativ entfernt wird und daß einige ml 20–30%iger Perchlorsäure sowie etwas mehr als die theoretische Menge Borsäure erforderlich sind. Anfangs haben wir solange

abgeraucht, bis der Rückstand im Tiegel völlig frei von Flüssigkeit war; denn wir nahmen an, daß sich Calciumsulfat beim Auswaschen stärker in verdünnter Perchlorsäure lösen würde als in Wasser, was es zu vermeiden galt. Dieses Vorgehen brachte aber den Nachteil mit sich, daß der Überschuß an Borsäure in glasiger, schwer löslicher Form hinterblieb und nur durch Anwendung größerer Wassermengen völlig entfernt werden konnte. Die dann erhaltenen Fluorwerte lagen bis zu 5% zu hoch, was auf die Löslichkeit von Calciumsulfat in der Waschflüssigkeit zurückzuführen ist. Natürlich konnte dieser Fehler ausgeglichen werden durch eine gesonderte Sulfatbestimmung in den Waschwässern, deren Ergebnis – umgerechnet auf Calciumsulfat – der zweiten Wägung zugezählt wurde. Dadurch wurde aber das Verfahren unnötig umständlich, auch betrug der Fehler dann noch rund 1%, vermutlich infolge einer Störung der Sulfatbestimmung durch das Calcium.

Um diesen Übelstand zu vermeiden, führten wir das Abrauchen der Perchlorsäure nur so weit, bis die Entwicklung von weißen Dämpfen merklich nachließ und sich im Tiegel eine feste Kruste gerade zu bilden begann. Dann ist die überschüssige Borsäure viel besser löslich und es wird weniger Waschflüssigkeit gebraucht. Um den durch die Löslichkeit des Calciumsulfates verursachten Fehler noch weiter zu verkleinern, behandelten wir den Tiegelinhalt nun nicht mit Wasser, sondern mit 50%igem Methanol. Darin sind die Bor- und Perchlorsäure gut, Calciumperchlorat etwas weniger löslich, jedoch noch immer besser als in Wasser. Das Auswaschen wird solange fortgesetzt, als das Filtrat noch Perchlorat enthält. Zu dessen Nachweis dient die Verfärbung einer Methylenblau-Zinksulfatlösung nach Hahn [40]. (Blau nach Grün bis Violett.) Die Erfassungsgrenze soll bei 0,02% liegen, die Empfindlichkeit steigt mit der Konzentration an Zinksulfat. Der Nachweis von Perchlorsäure als Kaliumsalz ist für unsere Zwecke nicht empfindlich genug.

Reagens auf Perchlorat: 0,1 ml 1,6%ige wäßrige Methylenblaulösung + 25 ml fast gesättigter Lösung von Zinksulfat. Beide Lösungen werden vorrätig gehalten und vor Gebrauch gemischt. Auf 5 ml werden noch 0,2 ml 20%iger Kaliumnitratlösung zugesetzt.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Fluor neben Sulfat: Die neutrale, neben wechselnden Mengen Sulfat 100 mg Fluor in 100 ml enthaltende Lösung wird in der Siedehitze mit konz. Calciumchloridlösung in geringem Überschuß gefällt. Der Mischniederschlag setzt sich meist gut ab; sollte dies nicht der Fall sein, so gibt man nach kurzem Abkühlen auf je 30 ml Lösung 1 Tropfen verflüssigter 10%iger Gelatinelösung zu und beläßt auf dem Wasserbad unter gelegentlichem Umschütteln, bis eine völlige Klärung erfolgt ist. Nun wird sofort filtriert und der Niederschlag im Becherglas durch Dekantieren mit kochendem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr mit Silbernitrat reagiert. Dann wäscht man noch einmal. Bei Verwendung von Gelatine als Klärmittel sind 200–300 ml Wasser erforderlich, jedoch geht die Filtration verhältnismäßig schnell von statten. Das Filter wird im Porzellan- oder Platintiegel verascht, bei mittlerer Brennerhitze bis zur Konstanz geglüht und ge-

wogen. Dann werden in den Tiegel 3–5 ml 20–30%iger Perchlorsäure und die theoretisch erforderliche Menge Borsäure gegeben, wobei man den gesamten Tiegelinhalt als Calciumfluorid rechnet. Durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Sand- oder Luftbad werden das Bortrifluorid und die überschüssige Perchlorsäure vertrieben, bis die Entwicklung der weißen Dämpfe deutlich nachläßt und sich eine Kruste im Tiegel zu bilden beginnt. Eine Wiederholung dieser Operation ist nicht vonnöten. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt portionsweise mit je 2–3 ml 50%igem Methanol gut durchgearbeitet und die Lösung durch 2 ineinandergesteckte gehärtete Filter abgegossen. Von Zeit zu Zeit prüft man das Filtrat mit dem angegebenen Reagens auf Perchlorsäure. Sobald keine Farbänderung mehr erfolgt, was in der Regel nach Anwendung von 20–25 ml Waschflüssigkeit der Fall ist, wird noch einmal nachgewaschen, das Filter mit Inhalt in den gleichen Tiegel zurückgegeben, verascht, wie oben geglüht und gewogen. Die Differenz beider Wägungen ergibt die Menge Calciumfluorid. Die perchlorathaltige Waschflüssigkeit ist unbedingt zu verwerfen.

Beleganalysen:

Einwaage mg Fluor	Auswaage mg Fluor	% Fehler
92,4	92,7	+0,31
114,0	112,3	—1,49
135,6	135,3	—0,22
141,3	141,5	+0,14
143,4	143,3	—0,07

Der Zusatz an Natriumsulfat belief sich auf die halbe bis doppelte Menge der Einwaage an Natriumfluorid. In einem ausgesucht schönen Flußspatkristall, der nach Angabe der Lieferanten 99,7% Calciumfluorid enthielt, wurden 99,3% gefunden. Der mittlere Fehler der Methode beträgt 0,4%, und es besteht keine Abhängigkeit der Genauigkeit von der Menge des anwesenden Sulfates. Aus der guten Übereinstimmung der Werte muß gefolgert werden, daß die durch die Löslichkeit von Calciumfluorid und -sulfat theoretisch bedingten Fehler sich gegenseitig aufheben.

Schließlich machten wir den Versuch, den zweiten Teil des Verfahrens maßanalytisch durchzuführen, indem das Calciumperchlorat zum Chlorid reduziert und dieses nach Volhard titriert werden sollte. Die Reduktion wurde vorgenommen durch Abrauchen des Tiegelinhaltes mit Ammoniumbromid [41], Schmelzen mit Natriumnitrat und Kupfer [42] sowie mit Natriumcarbonat und Hydrazinchlorhydrat [43]. Die Ergebnisse waren unbefriedigend, einmal, weil die Reduktionsmethoden nicht für Calcium- sondern für Kaliumperchlorat ausgearbeitet worden sind, und zum andern, weil eine thermische Zersetzung des Calciumperchlorates unter Chlorverlust beim restlosen Abdampfen der überschüssigen Perchlorsäure nicht völlig zu vermeiden war. – Die Umsetzung von Calciumfluorid mit Bor- und Salzsäure zu Bortrifluorid und Calciumchlorid ist auch bei wiederholtem Abrauchen mit konz. Salzsäure nicht quantitativ, so daß auf dieser Grundlage eine maßanalytische Bestimmung ebenfalls nicht möglich ist.

Zusammenfassung.

1. Zur gewichtsanalytischen Ermittlung wird die Fällung als Calciumfluorid in neutraler Lösung unter Zusatz von Gelatine als Flockungsmittel empfohlen. Genauigkeit 0,2%.

2. Zur Bestimmung von Fluorid neben Sulfat wird eine Differenzmethode ausgearbeitet, die auf der gemeinsamen Fällung beider Ionen als Calciumsalze und Verflüchtigung des Fluors als Bortrifluorid beruht, wobei nach dem Auswaschen Calciumsulfat allein zurückbleibt. Genauigkeit 0,4 %.

Herrn Professor Dr. G. Jander, dem Direktor des Chemischen Institutes, danken wir vielmals für die erwiesene Förderung.

Greifswald, den 1. Februar 1948.

Literatur.

[1] Treadwell, F. P. u. A. A. Koch: Diese Z. **43**, 469 (1904). – [2] Treadwell, W. D. u. A. Köhl: Helv. Chimica Acta **9**, 470 (1926); vgl. diese Z. **69**, 352 (1926). – [3] Meyer, R. J. u. W. Schulz: Angew. Chem. **38**, 203 (1925); vgl. diese Z. **69**, 465 (1926). – [4] Chao-Lung Tseng, Mei Hu u. Ming-Chien Chiang: J. Chinese Chem. Soc. **3**, 223 (1935); Chem. Zbl. **107**, I, 2785 (1936). – [5] Mougnaud, P.: Compt. rend. **192**, 1733 (1931); vgl. diese Z. **88**, 55 (1932). – [6] Treadwell, F. P.: Lehrbuch der analytischen Chemie, Band II, S. 401ff. (1935). – [7] Krause, H.: Chem. Ztg. **66**, 202 (1942). – [8] Kandilarow, G. G.: Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1667 (1928). – [9] Hanak, A.: Z. Unters. Lebensm. **58**, 453 (1929). – [10] Giammona, A.: Ann. Chim. applic. **23**, 120 (1933); Chem. Zbl. **104**, II, 253 (1933); vgl. diese Z. **97**, 207 (1934). – [11] Karasinski, M.: Bl. Int. Acad. Polon. Sciences Lettres Ser. A 1931, 143; Chem. Zbl. **102**, II, 2186 (1931). – [12] Carrière, E. u. Rouanet: Compt. rend. **189**, 1281 (1929); vgl. diese Z. **83**, 305 (1931). – [13] Ditte, A.: Compt. rend. **80**, 561 (1875); vgl. diese Z. **14**, 360 (1875). – [14] Carriere, E. u. Jannssens: Compt. rend. **190**, 1127 (1930); vgl. diese Z. **83**, 305 (1931). – [15] Pflaum, D. J. u. H. H. Wenzke: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **4**, 392 (1932). – [16] Mougnaud, P.: Compt. rend. **193**, 738 (1931). – [17] Carrière, E. u. Jannssens: Compt. rend. **193**, 490 (1931); vgl. diese Z. **91**, 47 (1933). – [18] Vaughn, Th. H. u. J. A. Nieuwland: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **3**, 274 (1931). – [19] Scott, W. W.: Ind. eng. Chem. **16**, 703 (1924). – [20] Übel, M.: Chem. Ztg. **1925**, 701. – [21] Hart, L.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **1**, 133 (1929); vgl. diese Z. **85**, 316 (1931). – [22] Müller, E. u. E. Wagner: Z. anorg. Chem. **129**, 306 (1923). – [23] Treadwell, W. D.: Tabellen zur quantitativen Analyse 1938, 167. – [24] Chapman, A.: Chem. News **54**, 287 (1886); Chem. Zbl. **1887**, 96; vgl. diese Z. **26**, 638 (1887). – [25] Tananajew, I. u. G. S. Sswatschenko: Chem. J. Ser. B, J. Angew. Chem. **9**, 742 (1936); Chem. Zbl. **106**, I, 4269 (1937). – [26] Donovan, W.: J. New Zealand Inst. Chem. **1**, 6 (1936); Chem. Zbl. **106**, I, 3187 (1937). – [27] Bisanz, R. u. E. Kroupa: Chem. Ztg. **63**, 689 (1939). – [28] Ruff, O.: Die Chemie des Fluor, S. 86. – [29] Clarke, S. G. u. W. N. Bradshaw: Analyst **57**, 138 (1932); vgl. diese Z. **91**, 211 (1933). – [30] Daniel, K.: Z. anorg. Chem. **38**, 257 (1904); vgl. diese Z. **44**, 386 (1905). – [31] Dinwiddie: J. Amer. Chem. Soc. **42**, 464 (1916). – [32] Ruff, O.: Die Chemie des Fluor, S. 90. – [33] Treadwell, W. D.: Tabellen zur quantitativen Analyse S. 148. – [34] Mougnaud, P.: Compt. rend. **194**, 1507 (1932); vgl. diese Z. **91**, 210 (1933). – [35] Paternò, E.: Gazz. chim. ital. **34**, I, 389, 409 (1904); vgl. diese Z. **69**, 465 (1926). – [36] Mazzucchelli, A.: Gazz. chim. ital. **50**, I, 232 (1920); vgl. diese Z. **69**, 465 (1926). – [37]

Dawihl, W.: Keram. Rdsch. **42**, 607 (1934); Chem. Zbl. **106**, I, 1106 (1935). – [38] Michailowa, N. F.: Betriebslab. (USSR) **6**, 1154 (1937); Chem. Zbl. **110**, I, 4507 (1939). – [39] Schwerin, Chem. Age **48**, 613 (1943). – [40] Hahn, F. L.: Angew. Chem. **39**, 451 (1926); diese Z. **69**, 385 (1926). – [41] Moser, L. u. S. Marian: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1335 (1926); vgl. diese Z. **71**, 78 (1927). – [42] Scharrer, K.: Chem. Ztg. **50**, 274 (1926); vgl. diese Z. **70**, 415 (1927). – [43] Fresenius, R. u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, dritter Teil, Bd. Ia, S. 138.

Die Darstellung von o-Nitrososalicylsäure und ihre Verwendung zur Bestimmung des Nickels*.

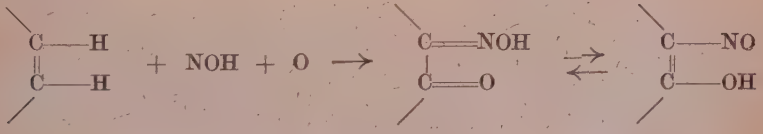
Von

Grace van Dervoort, Associate Professor der Chemie,
Beatrice Sertl Fletcher, Mary Hertzog Perry
und Katherine Brooks Arsem,
Russel Sage College, Troy, New York.

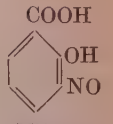
Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 26. Januar 1948.)

O. Baudisch und seine Mitarbeiter beschrieben im Jahre 1912 zum ersten Male die Anwendung von o-Nitrosoverbindungen zur analytischen Bestimmung von Metallspuren [1, 2]. In den letzten Jahren nahm Baudisch die Arbeiten auf diesem Gebiete wieder auf und fand ein neues und einfaches Verfahren zur Darstellung des o-Nitrosophenols und seiner Homologen [3, 4]. Die unter dem Namen Baudisch-Reaktion bekannte Umsetzung vollzieht sich nach folgendem Schema:



Auf diesem Wege kann auch o-Nitrososalicylsäure sehr leicht gewonnen werden, die ähnlich wie o-Nitrosophenol [5] mit Metall-Ionen gefärbte innerkomplexe Salze bildet. Nachstehend ist das Verfahren zur Darstellung des neuen colorimetrischen Reagenses beschrieben, außerdem wird über seine Anwendung zur Bestimmung von kleinen Nickelmengen berichtet.



o-Nitroso-salicylsäure

* Diese Arbeit übersandte Dr. Oskar Baudisch, Research Director of the New York State Research Institute of the Saratoga Springs Commission, Saratoga Springs, New York.

Herstellung und Reinigung der o-Nitrososalicylsäure.

Erforderliche Materialien: Benzoesäure z. Anal. sublimiert; Kupfersulfat z. Anal.; Hydroxylaminhydrochlorid; Perhydrol Merck (30%iges Wasserstoffperoxyd); Petroläther (mit Permanganat gereinigt).

Das Reaktionsgemisch wird in Anteilen zu 500 ml hergestellt. Dazu trägt man einen Überschuß an Benzoesäure in kochendes Wasser ein, kühlt die Flüssigkeit auf Raumtemperatur ab und versetzt 500 ml der kalten, filtrierten Lösung mit 1 g Kupfersulfat, 4 g Hydroxylaminhydrochlorid und hierauf mit 5 ml Perhydrol. Nach Zugabe des Wasserstoffperoxyds schlägt die Farbe der Lösung von Blau in ein tiefes Rot um. Man schüttelt kräftig und läßt das Reaktionsgemisch dann 24–48 Stunden bei der Temperatur des Eisschranks stehen.Die durchgeführten Versuche zeigten, daß zwischen 24 und 48 Stunden noch etwas o-Nitrososalicylsäure gebildet wird, während ihre Konzentration nach Ablauf dieser Zeit sinkt.

Die Extraktion der o-Nitrososalicylsäure aus der erhaltenen Lösung wird vorteilhaft nach dem folgenden Verfahren durchgeführt, das eine besonders gute Ausbeute liefert und bei dem nur geringe Störungen infolge Bildung gelatinöser Produkte zu beobachten sind. 50 ml des tief roten Reaktionsgemisches werden in einem Scheidetrichter mit 126 ml 2 n Salzsäure und 30 ml gereinigtem Petroläther 2 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Dieses Ausschütteln wird so lange wiederholt, bis das Reaktionsgemisch licht bernsteinfarben wird. Die grün gefärbten Petrolätherauszüge werden vereinigt und viermal mit kaltem, doppelt destilliertem Wasser gewaschen. Hierauf schüttelt man die Lösungen einmal mit 10 ml und zweimal mit je 5 ml gesättigter, filtrierter Calciumhydroxydlösung aus, wobei die o-Nitrososalicylsäure als rotes, wasserlösliches Calciumsalz in die wäßrige Schicht übergeht. In Form dieser Lösung des Calciumsalzes wird das Reagens vorteilhaft bis unmittelbar vor seiner Verwendung aufbewahrt.

Für die analytische Anwendung gewinnt man die freie o-Nitrososalicylsäure, indem man 20 ml der Calciumsalzlösung mit 2 ml 2 n Salzsäure und 4 ml gereinigtem Petroläther ausschüttelt und diese Extraktion mit je 2 ml Petroläther zweimal wiederholt. Man erhält auf diese Art ungefähr 80 ml gereinigter Reagenslösung aus 500 ml des ursprünglichen Reaktionsgemisches.

Die Lösung der o-Nitrososalicylsäure ist grün gefärbt.

Um das Reagens auf Reinheit zu prüfen, schüttelt man 1 ml der Petrolätherlösung mit 5 ml 1%iger Kupfersulfatlösung aus. Dabei soll die Petrolätherschicht farblos werden.

Zur Prüfung auf Konzentration schüttelt man 3 ml der Petrolätherlösung 1 Minute lang kräftig mit 5 ml einer Kupfersulfatlösung, die 1 mg Kupfersulfat in 100 ml destilliertem Wasser enthält. Die wäßrige Schicht soll rosa Farbe annehmen, während die Petrolätherschicht eine licht hellgrüne Farbe behalten soll.

Die Reagenslösungen wurden ferner auf Beständigkeit untersucht, weiter prüfte man die Löslichkeit der o-Nitrososalicylsäure in verschiedenen Lösungsmitteln und stellte schließlich die besten Bedingungen für die Anwendung als Reagens bei der Nickelbestimmung fest. Für die mit diesen Versuchen zusammenhängenden Messungen dienten ein Colorimeter nach Duboscq und ein Cenco-Sheard-Sanford-Photelometer. Das Photelometer war das Modell Nr. 12346 Type B-2, für 6 Volt Gleichstrom. Gearbeitet wurde mit Blendeneinstellung 5 und mit Blaufilter.

Prüfungen mit Nickellösungen.

Versuche zeigten, daß eine bestimmte Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung eingehalten werden muß, um das Optimum der Reaktion zwischen o-Nitrososalicylsäure und Nickel-Ion sicherzustellen. Nickellösungen wurden mit dem Reagens und mit Acetatpuffern von wechselndem p_H-Wert versetzt und hierauf im Photelometer geprüft. Pufferlösungen mit p_H-Werten zwischen 5,2 und 5,6 lieferten die am meisten befriedigenden Resultate:

p_H	5,0	5,2	5,4	5,6	5,8
Durchlässigkeit	54,0	53,0	49,4	52,2	52,2.

Bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode der o-Nitrososalicylsäure verwendete man an Stelle von Petroläther auch andere Lösungsmittel. Es zeigte sich, daß die Säure in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan und Chloroform leichter löslich ist als in Petroläther. Man versetzte nun 25 ml Nickellösung, die 1 mg Ni/1 ml enthielt, mit 2 ml Acetatpuffer und 5 ml der Reagenslösung, und zwar einmal in Petroläther, das andere Mal in Tetrachlorkohlenstoff (NB. Es wurde kein Versuch gemacht, einen Überschuß an Reagens zu verwenden). Die ausgeschüttelten Lösungen wurden im Photelometer auf Beständigkeit geprüft. Wie man aus Tab. 1 entnehmen kann, ist das Reagens trotz seiner größeren Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff weniger beständig als in Petroläther.

Tabelle 1. *Beständigkeit und Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.*

Dauer des Stehens der Lösungen	Lösung in Petroläther. Ablesungen am Photelometer	Lösung in Tetrachlorkohlenstoff. Ablesungen am Photelometer
Sofort verwendet	69,8	62,0
10 Minuten	70,0	64,0
1 Stunde	70,0	71,0
1 Woche	72,0	85,0

Da das Photelometer bei den Vorversuchen nicht zur Verfügung stand, diente das Colorimeter nach Duboscq zur Feststellung des optimalen

Puffergemisches. Die Versuche ergaben, daß der p_H-Bereich 5,2–5,6 den am besten geeignete ist. Die folgenden Untersuchungen wurden deshalb mit dem Acetatpuffer p_H 5,6 durchgeführt.

Zur Ermittlung der günstigsten Menge Pufferlösung versetzte man 10 ml Nickellösung mit einem Gehalt von 1,75 mg Nickel-Ion je 100 ml mit 2 ml o-Nitrososalicylsäurelösung und wechselnden Mengen Acetat-Puffer vom p_H-Wert 5,6. Die mit dem Duboscq-Instrument erhaltenen Resultate lassen 2 oder 3 ml Pufferlösung als günstigste Menge erscheinen. Nach den Ablesungen am Photelometer wird das Farbmaximum bei Anwendung von 2 ml Pufferlösung erreicht.

Tabelle 2. *Günstigste Menge Pufferlösung.*

Pufferlösung ml	Duboscq-Colorimeter. Ablesungen (Standardwert 20)	Photelometer. Durchlässigkeit
1	—	55,2
2	22,3	55,2
3	20,0	54,2
5	26,3	—
8	36,2	—

Zur Aufnahme der Eichkurve mit dem Photelometer dienten Nickellösungen, die in 100 ml 2–0,13 mg Nickel enthielten. Man stellte diese Lösungen durch entsprechendes Verdünnen einer Nickelnitratlösung her, deren Gehalt 0,30 g Nickel-Ion im Liter entsprach. 15 ml der Nickellösung wurden mit 2 ml Acetatpuffer von p_H 5,6 und der Lösung des Reagenses in einem Scheidetrichter gemischt und 2 Minuten lang stark durchgeschüttelt. Hierauf trennte man die Äther- und Wasserschicht voneinander und brachte die rote wäßrige Schicht in die Küvette des Photelometers.

Tabelle 3. *Eichkurve für die Bestimmung des Nickels mit o-Nitrososalicylsäure.*

Nickelkonzentration mg/100 ml	Menge Reagens ml	Durchlässigkeit
2	20	22,0
1	20	33,8
0,5	10	43,2
0,25	10	57,8
0,13	10	69,2

Trägt man die Ablesungen am Photelometer in logarithmischer Teilung gegen die bekannten Nickelkonzentrationen in linearer Teilung in ein halblogarithmisches Koordinatenpapier ein, so ergibt sich die in Abb. 81 wiedergegebene Kurve.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung des Nickels nach der beschriebenen Methode: Die Nickellösung wird, wenn nötig, nahezu neutralisiert (Tüpfelprobe mit Bromphenolblau) und dann so weit verdünnt, daß nicht mehr als 2 mg Nickel-Ion je 100 ml zugegen sind. 15 ml dieser Nickellösung werden in einem Scheidetrichter mit 2 ml Acetatpufferlösung p_H 5,6 und 20 ml der nach S. 518 hergestellten Lösung von o-Nitrososalicylsäure gemischt.

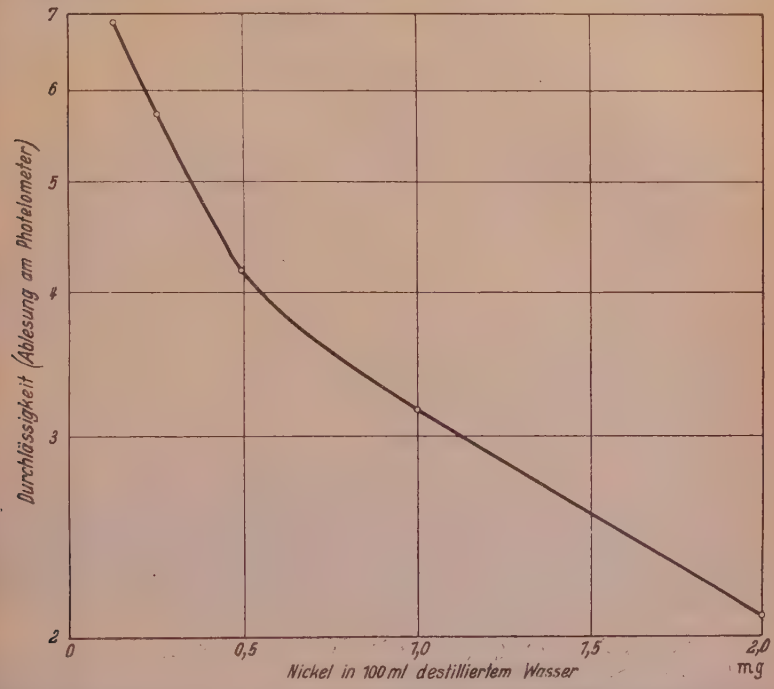


Abb. 81. Eichkurve für die Bestimmung des Nickels mit o-Nitrososalicylsäure. (Messungen der Farbintensität von Lösungen bekannten Nickelgehaltes gegen Lösungen der Reagenzien in Wasser.)

Man schüttelt die Mischung 2 Minuten lang kräftig, läßt dann zur Trennung der Äther- und Wasserschicht kurze Zeit stehen und bringt die wäßrige Schicht in die Küvette des Photelometers. Aus der Photelometer-Ablesung wird hierauf der Nickelgehalt auf Grund der Eichkurve festgestellt.

Es wurden auch einige Versuche mit Kobalt-Ion durchgeführt, die ergaben, daß sich das purpurfarbene Kobaltsalz der o-Nitrososalicylsäure in der Ätherschicht löst. Da das rote Nickelsalz in Wasser löslich ist, versuchten die Verfasser festzustellen, ob man die zwei Metalle mit Hilfe des Reagenses trennen könne. Fügt man o-Nitrososalicylsäure zu einer beide Metalle enthaltenden Lösung, so färben sich die wäßrige und die ätherische Schicht. Obwohl die Verfasser noch keine endgültigen Ergebnisse erhalten haben, deuten die bisherigen Versuche darauf hin, daß eine analytische Trennung

der beiden Metalle Nickel und Kobalt mit Hilfe von o-Nitrososalicylsäure möglich sei.

Zusammenfassung.

o-Nitrososalicylsäure kann leicht und ohne große Kosten hergestellt werden. Das Reagens gibt mit Nickel-Ionen ein rotes, in Wasser lösliches innerkomplexes Salz. Auf Grund dieser Reaktion kann Nickel-Ion einfach und empfindlich bestimmt werden. Da die meisten anderen Metalle mit dem Reagens gefärbte Salze wechselnder Löslichkeit geben, ist es wünschenswert, die vorstehende experimentelle Arbeit fortzusetzen.

Literatur.

[1] Baudisch, O. u. N. Karrzeff: Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 1164 (1912). – [2] Baudisch, O. u. N. Rothschild: Ibid. **48**, 1660 (1915). – [3] Baudisch, O.: J. Amer. Chem. Soc. **63**, 622 (1941). – [4] Derselbe: Science **92**, 336 (1940). – [5] Cronheim, G.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 445 (1942).

Raman-spektralanalytische Untersuchung einiger aromatischer Verbindungen.

Von

J. Goubeau und E. Köhler.

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 18. Mai 1948.)

Die Raman-Spektralanalyse setzt normalerweise die sichere Kenntnis der Spektren der Stoffe voraus, die nachgewiesen oder bestimmt werden sollen. Bei der großen Zahl organischer Verbindungen mit ihren zahlreichen Isomeriemöglichkeiten taucht jedoch für den Raman-Spektroskopiker ziemlich häufig die Aufgabe auf, über Proben analytische Aussagen machen zu müssen, bei denen die Spektren der möglichen Bestandteile nicht bekannt sind und auch nur sehr schwer experimentell ermittelt werden können. Eine solche Aufgabe ist jedoch lösbar, wenn entweder von der Theorie oder von der Empirie her die Möglichkeit besteht, die unbekannten Spektren vorauszusagen. Am Beispiel einiger aromatischer Verbindungen soll der einzuschlagende Weg und die Sicherheit dieses Verfahrens aufgezeigt werden.

Isobutylphenol.

Das Spektrum dieser Probe ergab sich als Mittel einer E-Filter- (4358 Å) und einer K-Filteraufnahme (4047 Å) von 2 bzw. 1½ Stunden Belichtungszeit zu:

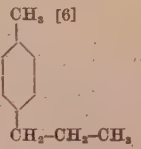
140 (1), 252 (2), 313 (2), 437 (2), 513 (2), 540 (1), 648 (4), 664 (4), 729 (1), 820 (10), 851 (5), 927 (3), 965 (3), 1026 (4), 1117 (8), 1177 (4), 1202 (4), 1264 (4), 1300 (1), 1413 (1), 1462 (6), 1501 (3), 1615 (6), 2824 (4), 2903 (8), 2955 (10), 3060 (9).

Bei dieser Probe sollte nun festgestellt werden, in welcher Stellung die beiden Substituenten am Benzolring stehen. Da die Spektren der drei Isomeren nicht bekannt sind, so muß versucht werden, mittels der von K. W. F. Kohlrausch und seiner Schule [1] sehr gründlich untersuchten Gesetzmäßigkeiten der Spektren von Aromaten zu entscheiden, welches bzw. welche der Isomeren vorliegen. Da alle ortho-Derivate eine starke Linie bei 1030 cm^{-1} besitzen, so darf 1026 (4) als Hinweis für die Anwesenheit des o-Derivates betrachtet werden. Hingegen beweist das Fehlen einer Linie zwischen 990 und 1000 cm^{-1}, charakteristisch für m-Derivate, die Abwesenheit dieses Isomeren. Schließlich besitzen alle p-Derivate mit OH- und Alkylgruppen neben den lagekonstanten p-Linien 640, 1170 [4] zwei sehr starke Linien zwischen 800 und 850. Da alle diese Linien zum größten Teil als starke Linien auftreten, so ist dies ein Hinweis auf das p-Derivat. Bereits diese kurze Übersichtsbetrachtung liefert das wesentliche Ergebnis der sicheren Abwesenheit des m-Derivates, die ziemlich sichere Anwesenheit des p-Derivates und die wahrscheinliche des o-Derivates.

Zur weiteren Begründung muß versucht werden, die Spektren möglichst vollständig vorauszusagen. Als Ausgangspunkt dienen die Spektren der Kresole. Nun ist aus den Spektren von homologen Reihen aromatischer Verbindungen bekannt, daß beim Ersatz von Methylgruppen durch andere Alkylgruppen die Schwingungen des aromatischen Systems sich nur sehr geringfügig ändern [2]. Neben minimalen Frequenzverschiebungen weniger Linien treten als hauptsächlichste Änderung die inneren Schwingungen des Alkylradikals neu auf. Leider sind die Spektren weiterer Alkylphenole nicht bekannt, so daß zur Erfassung der Frequenzänderungen des aromatischen Systems bei Verlängerung der Seitenkette zunächst die schwingungsmäßig nahezu analoge Reihe der Alkyltoluole herangezogen werden muß. Die dort beobachteten Änderungen werden auf die Kresole übertragen. Auf diese Weise ergeben sich die Schwingungen des aromatischen Systems der Isobutylphenole. Ein Weg zur Feststellung der inneren Frequenzen der Alkylradikale wurde von J. Goubeau und Mitarbeitern [3] angegeben, die nachwiesen, daß in Olefinen, Aromaten, Acetylenen u. a. bei gleichen Alkylradikalen gleiche Frequenzen auftreten, die als innere Schwingungen des in all diesen Verbindungen ungefähr gleich gebundenen Radikals betrachtet werden dürfen. Auch Chloride und Bromide verhalten sich noch ähnlich. Auf diese Weise lassen sich aus zahlreichen Spektren von Isobutylderivaten die inneren Schwingungen der gebundenen Isobutylgruppe ableiten. Diese, vereinigt mit den Schwingungen des aromatischen Systems, geben dann das Erwartungsspektrum der Isobutylphenole.

Nach den Ergebnissen der Übersichtsanalyse war es zunächst erforderlich, das Spektrum des p-Produktes abzuleiten, wenn notwendig noch das des o-Derivates. Der Weg ist lediglich für das p-Isomere in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Der Übergang vom Kresol zum Xylol ergibt die Änderungen beim Ersatz einer Methyl- durch eine OH-Gruppe, die übrigen Spektren die Änderungen beim Übergang zu höheren Alkylgruppen. Dabei sind für unsere Betrachtungen lediglich die Schwingungen des p-substituierten Benzolringes von Bedeutung, die mit den in der Kohlrauschschen Schule [4] gebräuchlichen Buchstaben bezeichnet sind. Das Erwartungsspektrum ergibt

Tabelle 1. *Spektren einiger p-Derivate.*

					
			221 (7)		220 (1)
b	337 (6)	313 (7)	308 (4)	300 (4)	305 (2)
				350 (3)	
			364 (5)	388 (1)	
			396 (3)	407 (2)	393 (1)
c	464 (6)	459 (8)	463 (7)	464 (2d)	441 (2)
				482 (1)	
	507 (0)		523 (1)		
para	646 (5)	644 (6)	644 (9)	643 (6)	641 (6)
	700 (1)	697 (0)	712 (1)		
d	825 (4)	811 (4)	806 (10)	803 (7)	804 (10)
	841 (9)	827 (12)	818 (10)	837 (8)	820 (5)
				895 (2)	890 (2)
			965 (4)		955 (1)
				1040 (5)	
			1061 (6)		1064 (4)
			1104 (2)	1095 (3)	1103 (2)
para	1170 (3)	1182 (2)	1183 (3)	1185 (4)	1187 (4)
e′	1213 (4)	1204 (8)	1197 (10)	1204 (8)	1209 (12)
e	1251 (3)				
	1296 (0)	1310 (2)	1322 (3)	1290 (2d)	1309 (2)
				1341 (3)	
	1380 (3)	1377 (6)	1375 (7)	1383 (5)	1380 (3)
				1408 (1)	
δ-CH_3	1450 (0)	1452 (0)	1447 (7)	1446 (5)	1459 (2)
		1574 (00)	1577 (0)	1585 (2)	
para	1608 (6)	1616 (6)	1613 (10)	1620 (10)	1615 (12)

b	325 (3)
c	460 (2)
para	645 (6)
d	815 (6)
	850 (8)
para	1173 (4)
e′	1204 (8)
e	1253 (3)
δ-CH_3	
para	1608 (8)

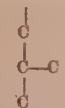
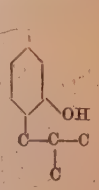
sich zwanglos, wobei kaum Zweifel entstehen, daß die Linien innerhalb einer Grenze von $\pm$ 10 cm^{-1} liegen müssen. d ist in allen Spektren aufgespalten und ist demnach auch in Isobutylphenol aufgespalten zu erwarten. Für e, e′ kann die von K. W. F. Kohlrausch [8] aufgestellte Regel angewandt werden, daß diese Linien identisch sind mit den Linien in den beiden Mono-

Derivaten, in unserem Fall einmal Phenol (= 1253 cm^{-1}, in p-Derivaten allerdings meist etwas höher gemessen, im Mittel 1261 cm^{-1}), zum anderen Monoalkylbenzole (= 1202 cm^{-1}) [2]. Die zur Vervollständigung des Spektrums notwendigen Frequenzen der Isobutylgruppe wurden der zitierten Arbeit von J. Goubeau und Mitarbeitern [3] entnommen.

In Tabelle 2 wird nun aus diesen beiden Bestandteilen das Spektrum des

Tabelle 2.

Vergleich der Erwartungsspektren für p- und o-Isobutylphenol mit dem gemessenen.

			beob.	Rest	
			140 (1)	140 (1)	
	173 (3)	173 (2)			173 (3)
	212 (2)	212 (2)			206 (5)
			252 (2)	252 (2)	270 (1)
325 (3)	320 (2)	323 (5)	313 (2)		331 (5)
	400 (3)	400 (3)			400 (3)
	422 (4)	422 (4)			422 (4)
			437 (2)		
460 (2)		460 (2)			
	523 (1)	523 (1)	513 (2)		
			540 (1)	540 (1)	530 (4)
					585 (5)
645 (6)		645 (6)	648 (4)		
			664 (4)	664 (4)	
			729 (1)	729 (1)	729 (9)
	805 (5)	810 (11)			805 (5)
815 (6)			820 (10)		
850 (8)		850 (8)	851 (5)		
	925 (1)	925 (1)	927 (3)		925 (1)
	956 (3) d	956 (3) d	965 (3)		956 (3) d
			1026 (4)	1026 (4)	1029 (9)
	1067 (1)	1067 (1)			1067 (1)
	1116 (3)	1116 (3)	1117 (8)		1116 (3)
1173 (4)	1170 (4)	1172 (8)	1177 (4)		1165 (7)
1204 (8)		1204 (8)	1202 (4)		
	1225 (3)	1225 (3)			1225 (3)
1253 (3)		1253 (3)	1264 (4)		1256 (4)
	1299 (8)	1299 (8)	1300 (1)		1298 (8)
	1332 (4)	1332 (4)			1332 (4)
			1413 (1)	1413 (1)	
	1453 (8)	1453 (8)	1462 (6)		1453 (8)
			1501 (3)	1501 (3)	
					1584 (2)
1608 (8)		1608 (8)	1615 (6)		1620 (6)

p-Isobutylphenols zusammengesetzt und dem gemessenen Spektrum gegenübergestellt. $^2/_3$ aller erwarteten Linien, und zwar die stärkeren, wurden innerhalb einer Fehlergrenze von 15 cm^{-1} beobachtet, bei einer mittleren Abweichung von $\pm$ 6 cm^{-1}. Von den fehlenden 7 Linien können 173 und 212 wegen der Nähe der anregenden Linie sehr leicht der Beobachtung entgehen. Ähnliches gilt auch für 1225 (3) neben der starken Linie 1204 (8). Das Fehlen der schwachen Linie 1067 (1) ist nicht verwunderlich. Die größte Unstimmigkeit zwischen Erwartung und Beobachtung bedeutet die Abwesenheit der verhältnismäßig *stark* zu erwartenden Linien 400, 422 und 460 cm^{-1}. Nun ist hier die Erwartung etwas unsicher, da das Spektrum des p-Isopropyltoluols (Tabelle 1) andeutet, daß Kettenverzweigung eine Erniedrigung von 460 cm^{-1} bewirkt. Würde man dieses als gesichert annehmen, so würde sich ungefähr 445 cm^{-1}, also ein wesentlich niedrigerer Wert ergeben, der mit dem gemessenen recht gut übereinstimmt. Dies wird durch das nachfolgend behandelte Spektrum bestätigt. Außerdem kann darauf hingewiesen werden, daß 437 ziemlich genau zwischen den beiden Erwartungslinien 422 und 460 cm^{-1} liegt, so daß die Möglichkeit besteht, daß beide Linien nicht mehr getrennt beobachtet wurden. Die Übereinstimmung zwischen Erwartung und Beobachtung kann als befriedigend bezeichnet werden, und damit darf der Nachweis des p-Isobutylphenols in der vorliegenden Probe als weitgehend gesichert angesehen werden.

Im beobachteten Spektrum finden sich aber noch Linien, die nicht ins p-Spektrum passen. Diese acht Linien sind in Tabelle 2 in einer eigenen Kolonne zusammengestellt und dem in analoger Weise aus o-Kresol, o-Xylol, o-Äthyltoluol [5, 6, 9], o-n-Propyltoluol [6] und o-Isopropyltoluol [5] abgeleiteten Erwartungsspektrum des o-Isobutylphenols gegenübergestellt. 252, 540, 729 und 1026 cm^{-1} stimmen mit starken o-Linien überein. Da der Großteil der übrigen o-Linien sich sowieso im Beobachtungsspektrum vorfindet, – es fehlen 206 (5), 585 (5) –, so ist damit erwiesen, daß in der Probe auch o-Isobutylphenol enthalten ist, wobei der Gehalt auf roh 10–20% geschätzt werden kann. Ungeklärt bleiben noch die Linien 140 (1), 664 (4), 1413 (1), 1501 (3). Die stärkste von ihnen, 664, könnte als Aufspaltung von 648 betrachtet werden auf Grund der stark unsymmetrischen Substitution des Benzolringes. Da sie aber bisher bei p-Derivaten nie beobachtet wurde, ist diese Erklärung wenig wahrscheinlich. Eine andere Möglichkeit wäre eine Beeinflussung durch das verzweigte Alkylradikal. Es muß jedoch betont werden, daß eine 100%ige Voraussage der Spektren auf Grund des angewandten Prinzips gar nicht zu erwarten ist. Dies gilt vor allem für die Linien sehr geringer Frequenz (unter 200 cm^{-1}), da in diesem Frequenzbereich die meisten Spektren unsicher sind, und für Kombinations- und Oberschwingungen. 1413 und 1501 sind Linien von ungewöhnlicher Frequenzhöhe für solche Verbindungen, so daß der Gedanke naheliegt, daß es sich um Obertöne handelt.

Da sich die Spektrenvoraussage auf ein ausgedehntes und gesichertes Versuchsmaterial stützt, so darf der daraus gezogene Schluß, daß es sich um ein Gemisch von p-Isobutylphenol ($\sim$ 80–90%) und o-Isobutylphenol (10–20%) handelt, als vollständig gesichert betrachtet werden. Anhaltspunkte für weitere Gemischbestandteile ergaben sich nicht. Die Abwesenheit des m-Derivates insbesondere ist mit sehr großer Sicherheit aus dem Spektrum abzulesen. Das chemische Verhalten dieser Probe deckt sich vollständig mit diesem Befund.

Chlor-Isobutylphenol.

Eine E-Filteraufnahme (2 Stdn.), eine K-Filteraufnahme (4 Stdn.) und eine ungefilterte Aufnahme (15 Min.) lieferten sehr klare Spektren. Als Mittel ergaben sich:

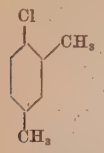
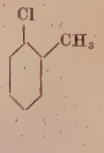
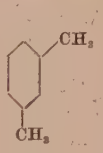
173 (9), 263 (4), 309 (2), 328 (3), 380 (5), 437 (3), 464 (4), 518 (5), 636 (1), 660 (6), 721 (5), 820 (10), 845 (0), 881 (4), 927 (4), 970 (0), 1013 (1), 1108 (5), 1147 (3), 1204 (4), 1267 (6), 1288 (6), 1331 (1), 1385 (0), 1449 (5), 1467 (5), 1605 (8), 2715 (1), 2781 (1), 2859 (7), 2898 (8), 2963 (10), 3062 (9).

Auch hier sollte die gegenseitige Stellung der Substituenten ermittelt werden. Weiterhin sollte geprüft werden, ob eine reine Substanz oder ein Isomerengemisch vorliegt. Die Linien 1605 und 3060 cm^{-1} beweisen ein Aromatenspektrum. Weiterhin finden sich auch die meisten Linien, die inneren Schwingungen der Isobutylgruppe entsprechen. Zur näheren Ausdeutung des Spektrums kann wiederum auf die Untersuchungen der Kohlrauschschen Schule [1] zurückgegriffen werden.

Es können drei mögliche Gruppierungen der drei Substituenten vorliegen, symmetrische, asymmetrische und vicinale. Die symmetrische Anordnung kann mit Sicherheit ausgeschieden werden, da sie durch eine starke Linie bei 1000 cm^{-1} charakterisiert ist, die nicht beobachtet ist. Bei 1-2-4-Substitution hat K. W. F. Kohlrausch [8] beobachtet, daß die Linien zwischen 300 und 400 cm^{-1} (b) übereinstimmen mit den Linien des entsprechenden 1-4-Derivates. Wir haben alle Spektren von 1-2-4-Benzolen überprüft und konnten über die Kohlrauschsche Beobachtung hinaus feststellen, daß in ähnlicher Weise die Liniengruppe a (bei ungefähr 200 cm^{-1}) den Linien des 2-4-Derivates entspricht, während die c-c'- (bei ungefähr 500 cm^{-1}) dem 1-2-Derivat entstammen. In Tabelle 3 ist dies am 2-4-Dimethyl-1-Chlorbenzol erläutert.

Natürlich ist die Übereinstimmung bei allen untersuchten Beispielen nicht gleich gut. Im Mittel wurden Abweichungen von $\pm$ 10 cm^{-1} gefunden. Es ergab sich, daß die Übereinstimmung bei der schon von Kohlrausch beobachteten Beziehung zu den p-Spektren am besten ist (mittlerer Fehler $\pm$ 3 cm^{-1}, d. h. Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit). Dagegen ist bei den m-Linien die mittlere Abweichung $\pm$ 10 cm^{-1}. Die größten Abweichungen wurden bei den o-Linien beobachtet, wobei nicht

Tabelle 3. *Zusammenhänge zwischen dem Spektrum des 2-4-Dimethyl-1-Chlorbenzols und den Spektren von o- und p-Chlortoluol und m-Xylol.*

			
	164 (8)		
208 (5)		**201** (4) **226** (6)	
	247 (5)		
284 (1)		**275** (3)	
312 (6)			**307** (8)
372 (7)	**362** (3)		**376** (12)
452 (2)	**446** (4)		
		515 (4)	
		536 (8)	
549 (6)	**550** (7)		

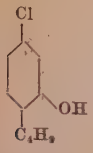
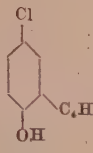
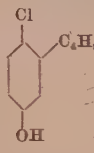
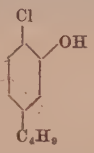
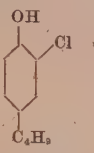
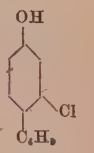
nur ein mittlerer Fehler von $\pm$ 16 cm^{-1} sich ergab, sondern auch Aufspaltungen häufiger angenommen werden mußten, wie in obigem Beispiel bei den m-Linien 201 und 226 cm^{-1}. Bei mehreren o-Linien hat es sich als günstiger herausgestellt, mit dem arithmetischen Mittel zu arbeiten, wodurch die Voraussage wesentlich unsicherer wird. Natürlich können mehr Linien als die vorhergesagten beobachtet werden.

Trotz dieser Unsicherheit können diese Beziehungen benutzt werden, um die niedrigen Frequenzen der Spektren der sechs möglichen 1-2-4-Chlorisobutylphenole abzuleiten. Als Voraussetzung dazu werden die Spektren der Isobutylphenole, der Chlorphenole sowie der Chlorisobutylbenzole benötigt. Diejenigen der Chlorphenole sind gut bekannt. Von den Isobutylphenolen darf das p-Spektrum nach dem ersten Teil dieser Arbeit als sicher bekannt betrachtet werden, während beim o-Isobutylphenol nur wenig Linien bekannt sind, so daß das naturgemäß wenig sichere Erwartungsspektrum eingesetzt werden muß. Dies gilt auch für das m-Isobutylphenol und die drei Chlorisobutylbenzole. Das Spektrum des m-Isobutylphenols läßt sich analog dem p- und o-Derivat ableiten. Für die Ableitung der Spektren der Chlorisobutylphenole fehlen schon die ersten Glieder der homologen Reihe, so daß dafür Chlorbenzoesäureester u. ä. Substanzen herangezogen werden mußten. Damit ist die Voraussage der einzelnen Linien von verschiedener Sicherheit. Eine detaillierte Wiedergabe all dieser Ableitungen würde zu viel Raum beanspruchen, ohne wesentlich Neues zu bieten. Deshalb sind in Tabelle 4 sofort die Voraussagen für die sechs möglichen 1-2-4-Chlorisobutylphenole der Beobachtung gegenübergestellt.

Wie zu erwarten, sind die Voraussagen für die einzelnen Isomeren nicht wesentlich voneinander verschieden. Betrachtet man zunächst die sicher-

sten Voraussagen der p-Linien, so entspricht das Linienpaar 309, 437 cm^{-1} den Isomeren V und VI und 328, 380 cm^{-1} den Isomeren II und III. Für I und IV liegen die Abweichungen für p-Linien bereits außerhalb der dort beobachteten Fehlergrenze, so daß ihre Abwesenheit sehr wahrscheinlich ist. Aus diesem ersten Befund darf schon mit ziemlich großer Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß ein Isomerengemisch vorliegt. Die beobachteten m-Linien 173, 263 cm^{-1} passen am besten zu II und V, während die o-Linie 518 cm^{-1} III und VI am nächsten kommen, also auch hier wiederum gegen I und IV

Tabelle 4. *Erwartungsspektren bis 600 cm^{-1} von 1-2-4-Chlorisobutylphenolen und beobachtetes Spektrum.*

						beob.
	176 (6)			**176** (6)		**173** (9)
193 (3)		**186** (4)	**186** (4)		**193** (3)	
		232 (6)	**232** (6)			
241 (2)	**242** (6)			**242** (6)	**241** (2)	
						263 (4)
310 (2)			**310** (2)	**313** (2)	**313** (2)	**309** (2)
	331 (5)	**331** (5)				**328** (3)
370 (3)			**370** (3)			
	381 (6)	**381** (6)				**380** (5)
				437 (2)	**437** (2)	**437** (3)
						464 (4)
			496 (2)*	**496** (2)*		
		510 (4)			**510** (4)	**518** (5)
540 (2)	**540** (2)		**539** (1)*	**539** (1)*		
			562 (6)*	**562** (6)*		

* Schwerpunkt 532.

sprechen, so daß nur noch II, III, V und VI in die engere Wahl gezogen werden brauchen. Da nach allen Beobachtungen bei den o-Linien die größten Abweichungen auftreten, so müssen II und V als die wahrscheinlichsten Isomeren betrachtet werden. Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch, wenn bei den einzelnen Linien die mittlere Differenz zwischen Voraussage und Beobachtung als Vergleich benutzt wird. II und V zeigen die größte Annäherung an die Beobachtung, dann folgen VI und III, und schließlich I und IV. Läßt man bei der Mittelbildung die besonders unsicheren o-Linien weg, so zeigt sich noch deutlicher, daß II und V die größte Annäherung an die Beobachtung darstellen, mittlere Abweichung 7 cm^{-1}, gegenüber 12 bis 14 cm^{-1} bei den übrigen. Damit wird wahrscheinlich, daß ein Gemisch der beiden Isomeren II und V vorliegt, wodurch auch alle gefundenen Linien erklärt werden, mit Ausnahme von 464 cm^{-1}. Als Bestätigung dieses Be-

fundes kann angeführt werden, daß die im vorhergehenden Kapitel untersuchte Probe Isobutylphenol als Ausgangsmaterial diente, so daß III und IV mit m-Stellung ausscheiden. Weiterhin sind II und V auf Grund der Substitutionsregeln bei Aromaten wahrscheinlicher, da o- und p-Stellung gegenüber phenolischen Hydroxylgruppen bevorzugt sind. Eine Abschätzung der Mengenverhältnisse ist unsicher, da die Erwartungsspektren über mehrere Stufen ermittelt werden mußten. Nimmt man für die p-Linien der beiden Isomeren gleiche Intensitäten an, so würde sich für das 1-Chlor-3-Isobutylphenol-4 (II) ein Gehalt von schätzungsweise 60% ergeben. Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß die Betrachtungen eine wesentliche Lücke aufweisen, da vicinale Isomere überhaupt nicht berücksichtigt wurden. Nun ist über 1-2-3-Substitution so wenig bekannt, daß keine einigermaßen gesicherte Voraussage möglich ist. Die Gegenwart eines dritten Isomeren, sowohl 1-2-3- wie 1-2-4- ist nicht mit Sicherheit auszuschließen. Es ergeben sich aber auch keinerlei gesicherte Anhaltspunkte dafür.

Aus diesen Überlegungen zum Spektrum des Chlorisobutylphenols läßt sich leicht erkennen, daß die analytisch möglichen Aussagen wesentlich unsicherer sind als beim ersten Beispiel. Unsere theoretischen wie empirischen Kenntnisse über die Spektren von Trisubstitutionsprodukten sind lückenhaft gegenüber den sehr weitgehend gesicherten Kenntnissen über die Spektren von Disubstitutionsprodukten. Meistens muß bei den Trisubstitutionsprodukten auch über mehrere Stufen extrapoliert werden. Das untersuchte Beispiel zeigt aber, daß trotz dieser Unsicherheit auch in diesen Fällen bereits analytische Aussagen möglich sind.

Divinylbenzol.

Als Mittel von drei Aufnahmen (E-Filter 3 Stdn., K-Filter 4 Stdn., ungefiltert 15 Min.) ergab sich folgendes Spektrum:

172 (6), 210 (1), 226 (1), 265 (3), 374 (3), 511 (6), 528 (2), 552 (1), 640 (6), 718 (7), 738 (1), 760 (7), 802 (4), 819 (4), 907 (6), 998 (10), 1026 (6), 1064 (1), 1117 (1), 1153 (1), 1177 (14), 1206 (8), 1238 (9), 1303 (9), 1323 (9), 1379 (10), 1400 (9), 1414 (9), 1441 (2), 1460 (3), 1555 (2), 1577 (6), 1604 (18), 1629 (18), 2864 (1), 2903 (1), 3006 (10), 3059 (10), 3087 (9).

Die Probe war als p-Divinylbenzol bezeichnet mit einem möglichen Gehalt an m-Verbindung. Die erste Übersicht lehrt, daß die o-Linie 1026 mit Intensität 6 vorhanden ist, die m-Linie 990 mit Intensität 10 und die p-Linien 640 und 1170 mit den Intensitäten 6 und 14, so daß mit der Anwesenheit aller drei Isomeren gerechnet werden muß. Deshalb wurden in der beim Isobutylphenol beschriebenen Weise die Erwartungsspektren für alle drei Divinylbenzole abgeleitet, die in Tabelle 5 dem gemessenen Spektrum gegenübergestellt sind. Die inneren Schwingungen der Vinylgruppe wurden α-Olefinen [3] und dem nochmals aufgenommenen Spektrum des Styrols entnommen. Als auffälligste Veränderung ergab sich eine Erniedrigung

der Doppelbindungslinie von 1642 auf 1631 cm^{-1}, bedingt durch die Konjugation mit dem Benzolring. Der Vergleich dieser Spektren lehrt, daß von den 21 Linien des Erwartungsspektrums von m-Divinylbenzol 20 beobachtet wurden mit einem mittleren Fehler von ± 5 cm^{-1}. Lediglich die schwache Linie 675, die einer inneren Schwingung der Vinylgruppe angehört und in allen drei Isomeren gleichmäßig auftreten sollte, wurde nicht beobachtet. Beim o-Divinylbenzol fehlt neben 675 (1) noch die stärkere Linie 585 (5), bei der p-Verbindung die mittleren Linien 305 (3) und 460 (2). An Stelle von 1312 und 1412 cm^{-1} wurden Doppellinien 1303–1323 und 1400–1414 cm^{-1} beobachtet. Diese Aufspaltung kann innermolekular erklärt werden, da zwei Vinylgruppen im Molekül enthalten sind, sie kann jedoch auch auf die Anwesenheit von mehreren Isomeren zurückzuführen sein. Die genau gleichen Intensitäten sprechen für die erste Erklärungsmöglichkeit. Betrachtet man den Rest der Linien, so fällt vor allem die starke Linie bei 760 (7) auf. Es ergibt sich kein irgendwie plausibler Grund, eine solche Linie in einem der Erwartungsspektren anzunehmen, so daß sie einer Fremdsubstanz angehören muß. Bei der Durchmusterung der möglichen Verunreinigungen paßt Naphthalin am besten, dessen stärkste Linien (in Tabelle 5 fett gedruckt) sich sämtlich im Spektrum mit entsprechenden Intensitäten vorfinden. Damit erklärt sich auch die gegenüber der Erwartung besonders große Intensität der Linie 1379 cm^{-1} sowie die überzählige Linie 1460 (3) und wahrscheinlich auch 528 (2). 511 (6) ist nach Frequenzhöhe und Intensität eine Naphthalinlinie, die natürlich mit möglichen Linien der Divinylbenzole koinzidieren kann. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß 528 (2) der Linie 510 (3) des m-Produktes entspricht, vor allem der Intensität nach. Da an der Anwesenheit von Naphthalin nicht zu zweifeln ist, wird die Anwesenheit von o-Divinylbenzol fraglich, da von den reinen o-Linien 265 (3), 1026 (6), 1153 (1) die beiden letzteren nach Intensität und Frequenzhöhe Naphthalinlinien sind. 265 (3) selbst ist unsicher, da die Linie mit sehr geringer Intensität zu erwarten ist und deshalb der Verdacht besteht, daß es sich um die fehlende p-Linie 305 (3) handelt, der sie nach Intensität entspricht. Das Fehlen der starken Linie 585 (5) bestärkt diese Annahme. Die noch verbleibenden Linien (Rest II in Tabelle 5) stimmen nach Frequenzhöhe und Intensität mit den stärksten Linien von Inden überein, so daß noch eine geringe Menge dieses Kohlenwasserstoffes in der Probe enthalten ist.

Versucht man die ungefähren Gehalte an einzelnen Substanzen abzuschätzen, so sind m- und p-Divinylbenzol Hauptbestandteile, da ihre Linien die größten Intensitäten besitzen und ziemlich genau den Voraussagen entsprechen. Naphthalin wird zu rund 20% vorhanden sein, während der Gehalt an Inden zu 5% geschätzt werden darf. Ein sicherer Nachweis für o-Divinylbenzol konnte nicht erbracht werden. Ein Gehalt über 10% ist mit Sicherheit auszuschließen.

Tabelle 5. *Erwartungsspektren für o-, m-, p-Divinylbenzol, Spektrum der untersuchten Divinylbenzolprobe und Spektren von Naphthalin und Inden.*

o-$C_{10}H_{10}$	m-$C_{10}H_{10}$	p-$C_{10}H_{10}$	$C_{10}H_{10}$ beob.	Rest I	$C_{10}H_8$	Rest II	C_9H_8
			172 (6)	172 (6)		172 (6)	
205 (4)	210 (5)	210 (1)	210 (1)				201 (4)
239 (5)	239 (5)	239 (5)	226 (1)				
260 (1)			265 (3)				
		305 (3)					
		360 (4)	374 (3)				
					395 (2)		382 (3)
		460 (2)					
505 (4)	510 (3)		511 (6)		**512** (10)		
			528 (2)	528 (2)		528 (2)	535 (6)
	545 (2)		552 (1)				
585 (5)							591 (7)
		640 (6)	640 (6)				
675 (1)	675 (1)	675 (1)					
715 (10)	715 (10)		718 (7)				
			738 (1)	738 (1)	726 (1)	738 (1)	**728** (9)
			760 (7)	760 (7)	**762** (10)		767 (3)
		805 (8)	802 (4)		778 (1)		
		820 (8)	819 (4)				832 (6)
							858 (5)
908 (3)	908 (3)	908 (3)	907 (6)				918 (3)
					940 (1)		944 (5)
999 (1)	1000 (12)	999 (1)	998 (10)				
1030 (5)			1026 (6)		**1022** (10)		**1018** (11)
1080 (1)	1080 (1)	1080 (1)	1064 (1)				1066 (5)
			1117 (1)	1117 (1)		1117 (1)	**1111** (9)
1160 (3)			1153 (1)		1146 (4)		1153 (3)
	1170 (2)	1187 (4)	1177 (14)		1168 (2)		
1210 (4)		1205 (8)	1206 (8)				**1203** (11)
	1240 (6)		1238 (9)		1240 (2)		1225 (8)
					1258 (2)		1290 (1)
1312 (5)	1312 (5)	1312 (5)	1303 (9)				
			1323 (9)		1324 (1/2)		1312 (3)
1380 (1)	1380 (1)	1380 (1)	1379 (10)		**1380** (20)		**1362** (9)
			1400 (9)				1395 (7)
1412 (6)	1412 (6)	1412 (6)	1414 (9)				
1447 (1)	1447 (1)	1447 (1)	1441 (2)		1438 (1)		
			1460 (3)	1460 (3)	1462 (6)		**1458** (10)
			1555 (2)	1555 (2)		1555 (2)	**1553** (15)
1580 (1)	1590 (6)	1580 (2)	1577 (6)		1576 (6)		1590 (2)
1610 (10)	1608 (10)	1615 (10)	1604 (18)				**1609** (13)
1631 (10)	1631 (10)	1631 (10)	1629 (18)		1625 (1)		
			2864 (1)	2864 (1)		2864 (1)	2876 (3)
			2903 (1)	2903 (1)		2903 (1)	**2908** (9)
2999 (9)	2999 (9)	2999 (9)	3006 (10)		3004 (1)		
3060 (6)	3060 (6)	3060 (6)	3059 (10)		**3055** (10)		**3044** (9)
3082 (7)	3082 (7)	3082 (7)	3087 (9)				**3069** (11)

Zusammenfassung.

Je eine Probe Isobutylphenol, Chlorisobutylphenol und Divinylbenzol wurde raman-spektralanalytisch untersucht unter Zuhilfenahme von Erwartungsspektren. Diese selbst konnten auf Grund bekannter Gesetzmäßigkeiten von Aromatenspektren abgeleitet werden.

Literaturnachweis.

[1] Kohlrausch, K. W. F.: „Raman-Spektren" im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik Bd. 9/VI S. 354ff., Akad. Verlagsges., Leipzig 1943; Kohlrausch, K. W. F.: Studien zum Raman-Effekt, Mitt. 173: Benzolderivate XXX. Interpolierte Raman-Spektren (unveröff., Phys. Inst. Techn. Hochsch. Graz). – [2] U. a. Goubeau, J. u. E. Köhler: Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 65 (1942). – [3] Goubeau, J., E. Köhler, E. Lell, E. Tschentscher u. M. Nordmann: Angew. Chem. **59**, 87 (1947); Beiheft Nr. 56 im Druck. – [4] Vgl. u. a. Paulsen, O.: Monatsh. Chem. **72**, 244 (1939). – [5] Fenske, M. R., W. G. Braun, R. V. Wiegand, Dorothy Quiggle, R. H. McCormick u. D. H. Rank: Analytic. Chem. **19**, 700 (1947). – [6] Fromherz, F. u. H. Bueren: Z. angew. Chem. **59**, 142 (1947). – [7] Dupont, G. u. R. Dulou: Bull. Soc. chim. France, Mém. (5) **3**, 1639 (1936). – [8] Kohlrausch, K. W. F.: Physik. Z. **37**, 58 (1936). – [9] Kohlrausch, K. W. F. u. R. Seka: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1551 (1938). – [10] Herz ,E. u. K. W. F. Kohlrausch: Monatsh. Chem. **72**, 175 (1943).

Zur Vereinfachung der thermischen Analyse organischer Substanzen.

Von

L. Kofler, Innsbruck.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 4. Februar 1948.)

Die Aufstellung von Schmelzdiagrammen mit Hilfe von Serienversuchen zur Ermittlung von Haltepunkten und Haltezeiten ist in den letzten Jahren durch zeit- und materialsparende mikroskopische Methoden wesentlich vereinfacht worden. Insbesondere ist es durch die von A. Kofler [1, 2] ausgearbeitete *Kontaktmethode* möglich geworden, in wenigen Minuten eine qualitative Thermoanalyse eines Zweistoffsystems in dem Sinn durchzuführen, als in einem einzigen mikroskopischen Präparat das Vorliegen eines einfachen Eutektikums, einer Molekülverbindung oder Mischkrystallbildung festgestellt werden kann.

Bei der Kontaktmethode wird die Mischzone zweier zwischen Objektträger und Deckglas sich berührender Stoffe bei Temperaturänderungen unter dem Mikroskop beobachtet.

Die dafür notwendigen Präparate werden in folgender Weise hergestellt: Man bringt zuerst eine Probe der höher schmelzenden Substanz zum Schmelzen und achtet darauf, daß die Schmelze nur etwa die Hälfte des Raumes zwischen Objektträger und Deckglas ausfüllt. Dann läßt man die Schmelze erstarren. Die zweite Substanz bringt man an den Rand des Deckglases neben die erstarrte erste Substanz und erwärmt bis sie schmilzt, wobei die Schmelze in den noch freien Raum zwischen Objektträger und Deckglas einfließt.

In der Berührungszone wird durch die Schmelze der zweiten Substanz etwas von der festen ersten aufgelöst. Dadurch ist für die beiden Stoffe Gelegenheit gegeben, sich entweder zu mischen oder zu Molekülverbindungen zusammenzutreten. Beim Wiedererwärmen auf dem Heizmikroskop können an derartigen Kontaktpräparaten in der Mischzone in anschaulicher Weise alle Erscheinungen abgelesen werden, die in dem Schmelzdiagramm des betreffenden binären Systems ihren Ausdruck finden.

Wenn die beiden Stoffe nicht miteinander reagieren und auch in festem Zustand ineinander nicht löslich sind, muß an einer bestimmten Stelle der Grenzschicht das Mischungsverhältnis des *Eutektikums* vorliegen. Beim Erwärmen wird daher bei Erreichen der eutektischen Temperatur zuerst dieser Teil der Grenzzone zu schmelzen beginnen. Es ist vorteilhaft, die Vorgänge im polarisierten Licht *zwischen gekreuzten Nikols* zu beobachten, weil sich dabei die Schmelze als schwarzer Streifen besonders deutlich von den infolge der Doppelbrechung aufleuchtenden, noch festen Anteilen abhebt.

Wenn die beiden Stoffe miteinander reagieren, d. h. miteinander eine *Molekülverbindung* bilden, so kann man dies an dem erstarrten Präparat häufig schon makroskopisch daran erkennen, daß innerhalb der Grenzschicht ein neuer, meist trüb und undurchsichtig erscheinender Streifen mit abweichendem Gefüge auftritt. Zu den zwei ursprünglichen Stoffen ist nun ein dritter, die Molekülverbindung, hinzugekommen, wodurch die Grenzschicht eine Unterteilung erfährt. Beim Erhitzen können an solchen Kontaktzonen beide Eutektika, nämlich einerseits das Eutektikum zwischen der niedriger schmelzenden Substanz und der Molekülverbindung und andererseits das zwischen der Molekülverbindung und der höher schmelzenden Substanz beobachtet werden. Bei weiterem Erwärmen kann man das Schmelzen der Molekülverbindung verfolgen.

In den Kontaktpräparaten läßt sich auch Mischkrystallbildung mit ihren verschiedenen Typen erkennen und unterscheiden.

Man kann auf diesem Wege in einfachster Weise die Grundform des Diagramms feststellen, d. i. eine *qualitative Thermoanalyse* durchführen. Sollen auch die quantitativen Verhältnisse festgestellt werden, so ist die Untersuchung von Mischungen notwendig. Man stellt zweckmäßige Mischungen her, schmelzt zwischen Deckglas und Objektträger rasch vollständig durch, läßt rasch erstarren und bestimmt dann an diesen Präparaten den Endschmelzpunkt, d. i. den Punkt der „primären Krystallisation“ (A. Kofler [2, 3]).

Früher mußte man auch bei Systemen mit einfachem Eutektikum eine größere Zahl von Mischungen untersuchen, um nicht etwa eine Molekülverbindung oder einen Knickpunkt zu übersehen. Bei Anwendung der Kontaktmethode genügt nach Feststellung des Vorhandenseins eines einfachen Eutektikums die Untersuchung einer kleinen Zahl von Mischungen. Zunächst zeichnet man mit Hilfe der Schmelzpunkte der beiden Reinsubstanzen, der Endschmelzpunkte von zwei geeigneten Mischungen und unter Berücksichtigung der eutektischen Temperatur ein vorläufiges Diagramm. Dann stellt man sich eine Mischung von der Zusammensetzung her, die auf Grund des vorläufigen Diagramms dem Eutektikum entspricht, und bringt diese Mischung in einem Kontaktpräparat mit jeder der beiden Komponenten in Berührung. Beim Schmelzen eines derartigen Doppelkontaktpräparates erkennt man, ob die Mischung genau dem Eutektikum entspricht. In diesem Fall schmilzt die Mischung vollständig durch, während beiderseits die Reinsubstanzen als Restkrystalle zurückbleiben. Weicht aber die Mischung in ihrer Zusammensetzung etwas vom Eutektikum ab, so wird zwischen der einen Reinsubstanz und den nach dem eutektischen Schmelzen übrigbleibenden Restkrystallen der Mischung ein Streifen vollständig herausschmelzen. Liegt die Mischung links vom Eutektikum, so schmilzt der Streifen zwischen der Mischung und der Komponente *B* heraus und umgekehrt (A. und L. Kofler [4]).

Auf diese Weise läßt sich feststellen, ob der eutektische Punkt des vorläufigen Diagrammes richtig ist, oder ob er korrigiert werden muß. Man kann mit Hilfe derartiger Kontaktpräparate den eutektischen Punkt auf ½–1% genau feststellen.

Durch Kontaktpräparate mit Mischungen lassen sich auch *andere ausgezeichnete Punkte*, insbesondere die Lage eines Maximums bei Auftreten einer homogen schmelzenden Molekülverbindung oder eines Mischkrystalltypus II (Roozeboom) eindeutig bestimmen.

Durch Heranziehung unserer *Glaspulvermethode* kann die Mikro-Thermoanalyse noch weiter vereinfacht werden. Die Glaspulvermethode [5, 2] diente uns ursprünglich zur Bestimmung der Lichtbrechung geschmolzener organischer Substanzen. Hierzu versetzt man ein mikroskopisches Präparat der Substanz mit ein paar Stäubchen eines Glaspulvers von bekannter Lichtbrechung, schmelzt und vergleicht auf dem Heizmikroskop die Lichtbrechung der Substanz und der Glassplitter. Bei Gleichheit der Lichtbrechung sind die Glassplitter in der Schmelze unsichtbar, bei Ungleichheit sind sie sichtbar, und zwar um so deutlicher, je größer der Unterschied in der Lichtbrechung zwischen den Glassplittern und der Schmelze ist.

Für die Bestimmung steht eine Skala von 23 Glaspulvern zur Verfügung, die sich in ihren Brechungsexponenten um durchschnittlich $n = 0{,}01$ unterscheiden. Von diesen Pulvern wählt man auf Grund von Vorversuchen das Glas, dessen Lichtbrechung etwas niedriger ist als die der eben durchgeschmolzenen Substanz. Bei

weiterem Erhitzen nimmt der Brechungsexponent der Schmelze allmählich ab, die Beckesche Linie und damit die Glassplitter werden immer undeutlicher, um schließlich bei Übereinstimmung der Lichtbrechung vollständig zu verschwinden. Bei weiterem Temperaturanstieg tauchen die Glassplitter wieder auf, die Beckesche Linie zeigt nun aber das umgekehrte Verhalten wie zuvor, die Schmelze ist also niedrigerbrechend geworden. Das Ergebnis wird dann beispielsweise folgendermaßen angegeben: „1,5502 bei 92°", das heißt, bei 91° sind die Glassplitter eben noch als niedrigerbrechend erkennbar, bei 92° sind sie in der Schmelze unsichtbar und bei 93° tauchen sie als höherbrechend wieder auf. Bei 92° erscheint dem Beobachter die Lichtbrechung der Schmelze gleich der des Glases 1,5502.

Zur Vermeidung von Störungen infolge von Dispersionsunterschieden bestimmen wir die Lichtbrechung nicht im weißen, sondern in annähernd monochromatischem Licht, indem wir ein *Rotfilter* auf den Filterhalter des Mikroskops auflegen.

Unsere Glaspulvermethode wurde dann bald auch zur Gehaltsbestimmung von Gemischen herangezogen [6, 7, 2]. Man trägt in einem Diagramm auf der Abszisse die Mischungsverhältnisse und auf der Ordinate die Temperaturen auf, bei denen die Substanz A bzw. die Substanz B Gleichheit der Lichtbrechung mit einem bestimmten Glas unserer Skala aufweist. Die entsprechenden Temperaturen für alle Mischungsverhältnisse liegen auf einer die beiden Reinsubstanzen verbindenden Geraden. Zur Gehaltsbestimmung einer Mischung der beiden Substanzen bestimmt man die Temperatur, bei der die geschmolzene Mischung die gleiche Lichtbrechung hat wie das betreffende Glaspulver. Man kann dann aus dem Diagramm die prozentuale Zusammensetzung des zu untersuchenden Gemisches ablesen.

Durch *Kombination der Glaspulvermethode mit der Kontaktmethode* kann man ohne Untersuchung von Mischungen, also ohne Wägungen, die Lage eines Eutektikums, einer Molekülverbindung und unter Umständen auch anderer ausgezeichneter Punkte erkennen.

Man verteilt auf dem Objektträger auf der Fläche, auf der die Mischzone des Kontaktpräparates zu liegen kommt, eine kleine Menge des entsprechenden Glaspulvers, drückt mit dem Deckglas fest und stellt dann in der üblichen Weise ein Kontaktpräparat her. Bei der Bestimmung der Lichtbrechung wird das Kontaktpräparat nicht wie sonst in polarisiertem Licht, sondern nach Vorschalten des oben erwähnten Rotfilters beobachtet. Sobald sich beim Erwärmen des Präparates der Beginn des Schmelzens zeigt, faßt man genau an der Stelle, wo das eutektische Schmelzen zuerst begonnen hat, einen Glassplitter ins Auge und erhitzt so lange, bis der Glassplitter verschwindet, bis also die Schmelze die gleiche Lichtbrechung aufweist wie der Glassplitter. Aus einem Diagramm läßt sich dann ablesen, bei welcher prozentualen *Zusammensetzung das Eutektikum* liegt. Beispielsweise in dem in Abb. 82 wiedergegebenen System Phenacetin : Benzamid liegt nach unseren früheren Untersuchungen das Eutektikum bei 99° und 51% Benzamid [4]. Ein Glassplitter $n = 1{,}5301$ genau an der Stelle des beginnenden eutektischen Schmelzens zeigt mit der Schmelze Gleichheit der Lichtbrechung bei 122°. Das entspricht nach dem Diagramm 51% Benzamid. In dem System Benzil : Azobenzol wurde das Eutektikum mit Hilfe der Glassplitter bei 61% Azobenzol gefunden statt 62%, wie auf anderem Wege ermittelt wurde.

In analoger Weise läßt sich auch die Lage von *Molekülverbindungen* feststellen. Beim Erhitzen eines Kontaktpräparates wartet man, bis die Molekülverbindung geschmolzen ist, und stellt einen Glassplitter ein, der genau an der Stelle liegt, wo der letzte Streifen der Molekülverbindung geschmolzen ist. Man erwärmt dann weiter und notiert die Temperatur, bei der die Schmelze an dieser Stelle gleiche Lichtbrechung mit dem Glassplitter zeigt.

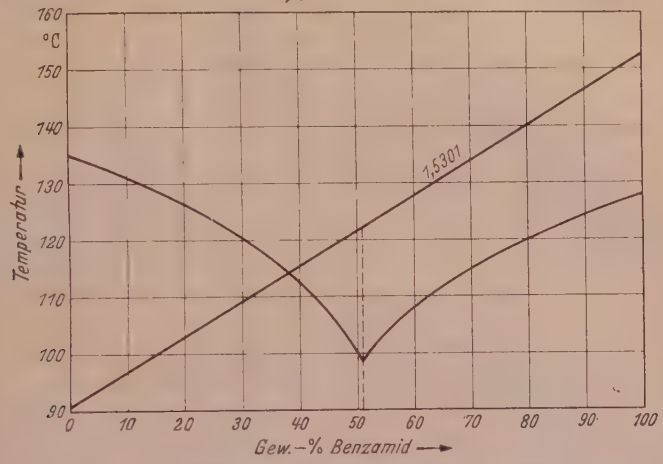


Abb. 82. Benzamid : Phenacetin. Einfaches Eutektikum.

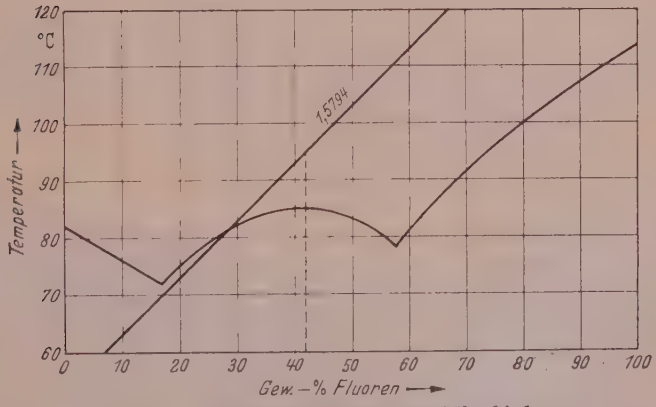


Abb. 83. α-Trinitrotoluol: Fluoren, Molekülverbindung.

Bei dem System α-Trinitrotoluol : Fluoren (Abb. 83) wurde dabei für das Glas n = 1,5794 eine Temperatur von 95° gefunden, das entspricht 42% Fluoren; der berechnete Fluorengehalt der äquimolekularen Verbindung ist 42,2%.

In dem System 2,4-Dinitrophenol : Phenanthren wurden für die Molekülverbindung statt 49% Phenanthren 49½% gefunden, und für die Molekül-

verbindung in dem System 2,4-Dinitrophenol : β-Naphthylamin statt 44% β-Naphthylamin 46%.

Bei dieser Arbeitsweise ist es von ausschlaggebender Bedeutung, ganz genau die richtige Stelle des ersten eutektischen Schmelzens oder des letzten Restes der schmelzenden Molekülverbindung für die Bestimmung der Lichtbrechung zu benutzen, weil nur dort das gesuchte Mischungsverhältnis vorliegt. Für diesen Zweck empfiehlt es sich, ein Okular mit einem Fadenkreuz oder mit einem Zeiger zu benützen, damit man einen entsprechenden Glassplitter genau einstellen kann. Das Verschieben des Präparates kann mit der Hand geschehen, wobei man aber jedesmal die Deckplatte und die „Brücke" vom Heiztisch entfernen muß [2]. Man verwendet daher zweckmäßiger einen auf dem Heiztisch angebrachten Verschieber, der eine Verschiebung des Präparates von außen gestattet ohne Öffnen der Heizkammer[1].

Die Brechungsexponenten der wichtigsten organischen Verbindungen finden sich neben anderen physikalischen Angaben in unseren Tabellen [2]. In der folgenden Zusammenstellung sind einige Beispiele angegeben:

Fp °C	Substanz	Brechung des Glases n	Temperatur °C
81,5°	Vanillin	1,5700	96°
		1,5609	114°
145°	o-Aminobenzoesäure	1,5700	146°
		1,5609	167°
135°	Phenacetin	1,5101	134–135°
		1,5000	156–157°
128°	Benzamid	1,5400	130°
		1,5301	152–153°

Aus der Tabelle ergibt sich, daß sowohl Vanillin als auch o-Aminobenzoesäure mit dem Glaspulver n = 1, 5700 untersucht werden können. Bei der Untersuchung eines Systems dieser beiden Substanzen trägt man in das Diagramm auf der Seite des Vanillins die Temperatur von 96°, auf der Seite der o-Aminobenzoesäure 146° auf. Auf der Geraden, durch die man die beiden Punkte verbindet, kann man die Temperaturen ablesen, bei denen geschmolzene Gemische jeder beliebigen Konzentration Gleichheit der Lichtbrechung mit dem Glas 1,5700 aufweisen. Man kann also aus diesen Diagrammen nach der oben beschriebenen Arbeitsweise die prozentuale Zusammensetzung des Eutektikums ablesen.

[1] Mikro-Schmelzpunktapparate (Kofler-Mikro-Heiztische) mit Verschieber sind bei der Firma ENH Ing. Oberhuber und Ing. Schöberl, Innsbruck, Boznerplatz 7, erhältlich.

In den meisten Fällen unterscheiden sich aber zwei Substanzen nicht nur durch die Temperatur, sondern auch durch die Gläser, wie z. B. Phenacetin und Benzamid. Hier muß man die Werte auf ein und dasselbe Glaspulver umrechnen, und zwar in diesem Falle auf n = 1,5301 (Abb. 82). Diese Umrechnung ist durch den Temperaturkoeffizienten möglich, der sich aus den zwei bei jeder Substanz angeführten Werten ergibt. Der Temperaturkoeffizient gibt die Refraktionsverminderung pro 1° Temperatursteigerung an; er liegt bei den von uns untersuchten Schmelzen organischer Stoffe zwischen 0,0002 und 0,00009 [2].

Nach den Angaben meines früheren Mitarbeiters LENNARTZ [9, 2] erfolgt die Umrechnung besser in folgender einfacher Weise. Man berechnet aus den Werten unserer Tabelle zuerst die Temperaturänderung für n = 0,0100. Phenacetin hat bei 134,5° Gleichheit der Lichtbrechung mit dem Glas n = 1,5101 und bei 156,5° Gleichheit mit dem Glas n = 1,5000. Als n ausgedrückt entspricht das einem Unterschied von 1,5101–1,5000 = 0,0101 und als Temperatur ausgedrückt 156,5–134,5° = 22°. Die Temperaturänderung für n = 0,0100 läßt sich für Phenacetin folgendermaßen berechnen.

$$0{,}0101 : 22 = 0{,}0100 : x$$
$$x = 21{,}78°.$$

Zur Berechnung des Temperaturwertes für das Glas 1,5301 ermittelt man zuerst den Unterschied zwischen diesem Glas und einem Glas, dessen Wert man beim Phenacetin kennt, also 1,5301–1,5101 = 0,0200. Wie oben berechnet, entsprechen n = 0,0100 einer Temperaturänderung von 21,78°, folglich n = 0,0200 einer Temperatur von 21,78 × 2,00 = 43,5°.

Da man vom Glas 1,5101 auf 1,5301, also von einem niedrigerbrechenden zu einem höherbrechenden umrechnen will, muß man diese Temperaturgrade von dem Temperaturwert des Glases 1,5101 abziehen, also 134,5°–43,5° = 91°. Man trägt nun in das Diagramm für das Glas 1,5301 auf der Seite des Phenacetins den berechneten Temperaturwert von 91° und auf der Seite des Benzamids den aus der Tabelle entnommenen Wert von 152,5° ein. Der Wert von 91° für Phenacetin ist imaginär, weil man das Phenacetin nicht bis auf 91° unterkühlen kann. Wenn es sich daher um Gehaltsbestimmungen von Gemischen mit mehr als 70% Phenacetin handeln würde, wäre dieses Glaspulver nicht verwendbar. Für die Bestimmung des Eutektikums, das erwartungsgemäß bei niedrigerem Phenacetingehalt liegt, ist es aber das bestgeeignete von unseren Glaspulvern.

Unter den jeweils möglichen Glaspulvern wählt man das mit dem höchsten Brechungsexponenten, damit man nicht unnötig hoch erhitzen muß. Denn die Ermittlung des Eutektikums oder anderer ausgezeichneter Punkte ist um so genauer, je weniger hoch man nach dem Schmelzen weitererhitzen muß. Längeres und höheres Erhitzen bringt die Gefahr von Konzentrationsverschiebungen durch Diffusion. Bei der Bestimmung der Lage des Eutektikums erhält man genauere Werte, wenn die Bestimmung der eutektischen Temperaturen so wie in Abb. 82 unterhalb des Schmelzpunktes der beiden Reinsubstanzen erfolgt, also zu einem Zeitpunkt, wo im Kontaktpräparat die Schmelze noch beiderseits von fester Phase begrenzt wird.

Je steiler bei einem System die Gerade der Temperaturwerte verläuft, um so empfindlicher ist die Bestimmung. Bei dem System Phenacetin : Benz-

amid (Abb. 82), wo die Temperaturwerte der beiden Komponenten sich nur um 61° unterscheiden, bedeutet 1° Temperaturdifferenz etwa 1,6% Gehaltsdifferenz, bei dem System Dibenzyl : Azobenzol (Abb. 84) dagegen nur etwa 0,5%.

Lennartz [9] fand bei der Untersuchung zahlreicher Refraktionsdiagramme, daß die errechneten und die empirisch gefundenen Werte nicht immer ganz genau übereinstimmen; die höchsten beobachteten Abweichungen betrugen, allerdings nur in seltenen Fällen, bis zu 5%, niemals mehr.

Eine zweite, allerdings sehr seltene Fehlerquelle, sind jene Substanzpaare, in deren Refraktionsdiagrammen die Temperaturwerte nicht auf einer Geraden, sondern auf einer konkaven oder konvexen Kurve liegen. Diese Erscheinung haben wir aber bei mehr als hundert untersuchten Refraktionsdiagrammen nur in 2 Fällen beobachtet.

Aus diesen Gründen kann man die Werte, die man nur mit der Glaspulvermethode im Kontaktpräparat bestimmt hat, nicht als absolut genaue, sondern nur als annähernde Werte betrachten. Trotzdem ist die Anwendung dieser neuen Methode lohnend, weil man sich dadurch die Wägung und Untersuchung mehrerer Mischungen erspart, die bisher für die Aufstellung des vorläufigen Diagramms notwendig waren. Zum Kontrollieren und Präzisieren der mittels Refraktion ermittelten Werte genügt es in der Regel eine Mischung von der Zusammensetzung herzustellen, die auf Grund des Ergebnisses der Glaspulvermethode dem Eutektikum bzw. der Molekülverbindung entspricht und diese Mischung in der oben beschriebenen Weise in einem Doppelkontaktpräparat zu untersuchen. Dabei wird man in den meisten Fällen mit einer einzigen Mischung dem Eutektikum genügend nahe kommen und nur selten eine zweite Mischung herzustellen gezwungen sein.

Man kann aber die beiden genannten Fehlerquellen auch dadurch ausschalten, daß man die errechneten Refraktionslinien experimentell überprüft. Man bestimmt zuerst im Kontaktpräparat die Lichtbrechung des gesuchten Punktes (Eutektikum, Molekülverbindung usw.), und dann stellt man sich aus den beiden Komponenten eine Mischung von der gefundenen Zusammensetzung her und bestimmt deren Refraktion. Daraus ersieht man, ob die errechnete Linie mit dem empirischen Wert übereinstimmt oder ob eine Korrektur erforderlich ist. In letzterem Fall trägt man den gefundenen Temperaturwert in das Diagramm ein, legt dann durch diesen Punkt eine Parallele zu der errechneten Geraden und liest nun auf so korrigierten Geraden die Konzentration des gesuchten Punktes ab. Die Untersuchung einer zweiten Mischung, wodurch sich der Verlauf einer empirischen Geraden noch genauer ergeben würde, ist nach Lennartz [9] infolge der ohnehin nur geringfügigen Abweichungen zwischen den errechneten und den empirischen Refraktionslinien überflüssig.

Man hat demnach zwei Möglichkeiten, die auf Grund des errechneten Refraktionsdiagramms ermittelten Punkte des Schmelzdiagramms mit Hilfe

einer abgewogenen Mischung derselben Zusammensetzung zu überprüfen, indem man entweder nach A. Kofler mit der abgewogenen Mischung ein Doppelkontaktpräparat herstellt, oder indem man damit nach Lennartz die errechnete Refraktionslinie korrigiert und dann diese korrigierte Linie zur Ablesung des gesuchten Punktes des Schmelzdiagramms benutzt.

Diese letztere Art des Vorgehens wendet man dort an, wo die Lage eines Punktes ermittelt werden soll, der auf thermoanalytischem Wege schwerer zu bestimmen ist, z. B. die genaue Lage eines *flachen Maximums oder Minimums*, wo es sich also darum handelt, die Lage eines Punktes mit Hilfe der Lichtbrechung genauer zu bestimmen als dies auf thermoanalytischem Wege möglich ist.

Ein Beispiel dafür ist das System Dibenzyl : Azobenzol. Die hier auftretenden Mischkrystalle bilden ein Minimum, das sich infolge seines flachen Verlaufes auf thermoanalytischem Wege nicht genau festlegen läßt (Abb. 84).

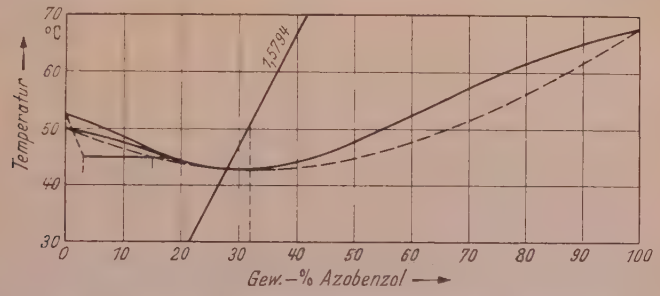


Abb. 84. Dibenzyl : Azobenzol, Mischkrystallbildung mit Minimum.

Es liegt nach A. Kofler und M. Brandstätter [10] bei 30% Azobenzol. Durch die Glaspulvermethode konnte nun die Lage genauer, nämlich bei 32% festgestellt werden. Mit dem Glas 1,5794 wurde 51° gefunden. Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung ist eine sehr gute, wenn man berücksichtigt, daß die Refraktionslinie hier sehr steil verläuft, so daß eine Temperaturdifferenz von 1° nur 0,5% Unterschied im Konzentrationsverhältnis bedeutet.

Das Verfahren läßt sich auch zur Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse in Systemen mit *Mischungslücken* der flüssigen Phasen verwenden. A. Kofler [11] fand im System Acetamid : Acenaphthen eine ausgedehnte Mischungslücke bei 93°, deren genaue Abgrenzung mit Hilfe der Lichtbrechung sich wesentlich einfacher gestaltete als auf thermoanalytischem Wege (Abb. 85). Im geschmolzenen Kontaktpräparat Acetamid: Acenaphthen sind die Schmelzen der beiden Stoffe wegen der Mischungslücke durch eine scharfe dunkle Linie getrennt. An der Berührungslinie tritt geringe Lösung der einen Komponente in der anderen ein. Den Grad der Löslichkeit kann man mit Hilfe der Glaspulver bestimmen. Acetamid, das sich leicht unter-

kühlen läßt, zeigt Gleichheit der Lichtbrechung mit dem Glas 1,4339 bei 58°, Acenaphthen mit dem Glas 1,5898 bei 121,5°. Infolge der großen Differenz der Lichtbrechung der beiden Substanzen verlaufen hier die Refraktionslinien sehr steil (Abb. 85). Im Kontaktpräparat erhält man beim Erwärmen in der Acetamidschmelze unmittelbar an der Begrenzungslinie gegen Acenaphthen mit dem Glaspulver 1,4339 nicht mehr 58°, sondern 102°, und auf der anderen Seite in der Acenaphthenschmelze mit dem Glaspulver 1,5898 113° statt 121,5° beim reinen Acenaphthen. Dementsprechend läßt sich aus dem Diagramm (Abb. 85) ablesen, daß Acetamid 13% Ace-

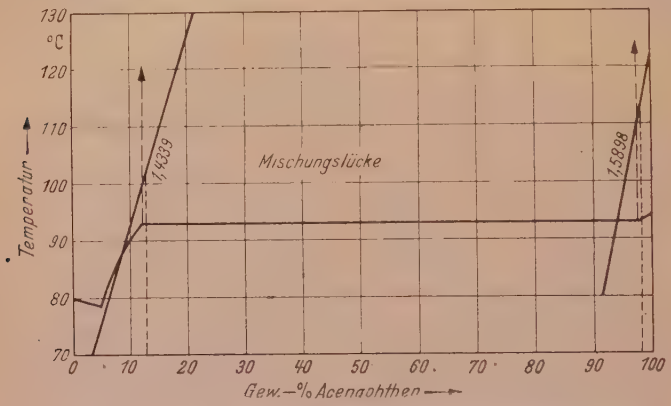


Abb. 85. Acetamid : Acenaphthen, Mischungslücke der flüssigen Phasen.

naphthen aufzulösen vermag, Acenaphthen dagegen nur 2% Acetamid. Diese ohne Wägung gewonnenen Werte stimmen mit den auf thermoanalytischem Wege gefundenen recht gut überein. Voraussetzung für derartige Bestimmungen ist, daß die Mischungslücke eine hohe kritische Lösungstemperatur besitzt, da nur in diesem Fall die Löslichkeit bei Temperaturzunahme so gut wie unverändert bleibt.

Die hier beschriebene kombinierte Methode stellt gegenüber den klassischen Methoden der thermischen Analyse eine weitgehende Vereinfachung dar. So hat Kremann [8] zur Aufstellung des in Abb. 83 dargestellten Schmelzdiagramms α-Trinitrotoluol : Fluoren 18 verschiedene Mischungen hergestellt und ihre Haltepunkte und Haltezeiten bestimmt, um zu erkennen, daß das System eine äquimolekulare Verbindung bildet. Diese Feststellung läßt sich mit der Glaspulvermethode in einem einzigen Kontaktpräparat machen und durch Heranziehung einer entsprechenden Mischung kontrollieren. Es ist also nur eine einzige Wägung notwendig. Die neue Methode stellt aber nicht nur eine Vereinfachung dar, sondern ermöglicht, wie die zwei zuletzt beschriebenen Beispiele zeigen, in manchen Fällen eine weitere Verfeinerung unserer bisherigen mikro-thermoanalytischen Methoden.

Frau G. Oehm danke ich für die sorgfältige Durchführung zahlreicher Versuche.

Literatur.

[1] Kofler, A.: Z. physik. Chem. A **187**, 363 (1941); Naturwissensch. **31**, 553 (1943). – [2] Kofler, L. u. A.: Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Universitätsverlag Wagner, Innsbruck 1948. – [3] Kofler, A.: Z. physik. Chem. A **187**, 201 (1940). – [4] Kofler, A. u. L.: Monatsh. Chem. **78**, 23 (1948). – [5] Kofler, L.: Mikrochem. **22**, 241 (1937). – [6] Lindpaintner, E.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **277**, 398 (1939); Reimers, F.: Dansk Tidsskr. Farmac. **14**, 219 (1940); diese Z. **122**, 404 (1941); Dultz, G.: Süddtsch. Apotheker-Ztg. **81**, 217 (1941). – [7] Kofler, L. u. M. Baumeister: diese Z. **124**, 385 (1942); Kofler, L.: Chem. Ztg. **68**, 43 (1944); Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **282**, 20 (1944). – [8] Kremann, R.: Monatsh. Chem. **32**, 609 (1911). – [9] Lennartz, H. J.: Pharmaz. Zentralh. im Druck. – [10] Kofler, A. u. M. Brandstätter: Z. physik. Chem. A **190**, 341 (1942). – [11] Kofler, A.: diese Z. **128**, 547 (1948).

Schmelzkurven mit Inflexionspunkten und Mischungslücken der flüssigen Phasen in organischen Zweistoffsystemen.

Von

A. Kofler, Innsbruck.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 6. Februar 1948.)

Bei einer Reihe von organischen Stoffpaaren wurden Schmelzkurven beobachtet, die statt einer stetig ansteigenden Krümmung eine Umkehrstelle, d. i. einen Inflexionspunkt oder eine Inflexionsstrecke aufweisen [1], [2].

Das Auftreten von Inflexionspunkten kann auf verschiedene Ursachen zurückgehen. Ein häufiger Grund ist die Nähe einer Mischungslücke der flüssigen Phasen. Ferner kommt es zu Inflexionskurven, wenn bei sonst normalem Verhalten der Komponenten im flüssigen Zustand das Verhältnis der molekularen Schmelzwärme Q zur absoluten Schmelztemperatur T_0, d. i. Q/T_0 unter ca. 3,5 liegt. Andere Gründe sind negative Mischungswärme oder Verbindungen in Schmelzfluß [1], [2].

Im folgenden werden organische Zweistoffsysteme beschrieben, die entweder Inflexionskurven oder Mischungslücken der flüssigen Phasen aufweisen. Bei den Stoffpaaren mit Inflexionspunkten handelt es sich ausschließlich um Fälle, die durch die Nähe einer Mischungslücke der flüssigen Phasen zu erklären sind.

Die Untersuchungen lassen sich unter Zuhilfenahme des Mikro-Heiztisches[1] und unserer in den letzten Jahren ausgearbeiteten mikro-thermoanalytischen Methoden [3], [4], [5] verhältnismäßig rasch durchführen. Den grundlegenden Versuch bildet für jedes Stoffpaar die Untersuchung eines Kontaktpräparates [5], d. i. eines mikroskopischen Präparates, in dem sich die beiden zwischen Objektträger und Deckglas eingeschlossenen Stoffe berühren. In der Mischzone der beiden Stoffe können während des Erwärmens oder Abkühlens unter dem Mikroskop alle Vorgänge in anschaulicher Weise abgelesen werden, die in dem Schmelzdiagramm des betreffenden Stoffpaares ihren Ausdruck finden. Die wichtigsten Konstanten, wie eutektische Temperatur, Höhe der Mischungslücke der flüssigen Phasen (ML) und die kritische Lösungstemperatur (KLT) können dabei meist an einem einzigen Kontaktpräparat festgestellt werden.

Die Untersuchung eines Kontaktpräparates wird in folgender Weise durchgeführt. Unterhalb des Eutektikums beobachtet man das Präparat in der üblichen Weise zwischen gekreuzten Nikols [3] und achtet beim Erwärmen auf die Temperatur, bei der das eutektische Gemisch als schwarzer Streifen innerhalb der Berührungszone herausschmilzt. Bei weiterem Erwärmen schaltet man, vorausgesetzt, daß eine ML zu erwarten ist, einen der Nikols aus und zieht die Irisblende etwas zu. Bei Erreichen der Temperatur der ML hebt sich von der Krystallisationsfront der noch vorhandenen, höher schmelzenden Komponente eine zweite flüssige Schichte ab, die von der ersten durch eine scharfe dunkle Linie getrennt ist. Zur Feststellung der KLT erhitzt man so lange weiter, bis die scharfe dunkle Trennungslinie zwischen den beiden Flüssigkeitsschichten verschwindet, was in der Regel bei einer scharf einstellbaren Temperatur erfolgt. Nach Verschwinden der dunklen Linie sind zunächst die beiden flüssigen Schichten wegen der verschiedenen Lichtbrechung noch voneinander zu differenzieren, da die total gemischte Zone anfangs ganz schmal ist. Bei weiterem Erwärmen findet ein vollkommener Ausgleich statt.

Um ein Stoffpaar mit einer Inflexionskurve auf eine *unter der Schmelzkurve* liegende ML zu prüfen, schmelzt man ein Kontaktpräparat wie sonst vollständig durch und überträgt es dann gleich auf den Heiztisch, der bis auf einige Grade unter die zu erwartende KLT vorgewärmt wurde. Zu starke Abkühlung des Präparates ist zu vermeiden, um die spontane Krystallisation hintanzuhalten. Ist eine ML vorhanden, so erfolgt nach kurzer Zeit die Trennung in zwei Schichten, die sich bei weiterem Erwärmen bis zur KLT wieder vollständig mischen.

Zur Bestimmung der einzelnen Punkte des Schmelzdiagramms werden Krystallfilme verwendet, wie sie beim Erstarren geschmolzener Massen zwischen Deckglas und Objektträger entstehen [4]. Man geht dabei am besten so vor, daß man ein Häufchen der zu prüfenden Mischung auf dem Objektträger zuerst vollständig durchschmelzen läßt und erst dann mit dem vorgewärmten Deckglas bedeckt. Das geschmolzene Präparat wird sofort auf

[1] Mikro-Heiztische sind bei der Firma ENH, Ing. Oberhuber und Ing. Schöberl, Innsbruck, Boznerplatz 7, erhältlich.

einen kalten Metallblock gelegt, um ein möglichst feinkörniges Krystallisat zu erhalten. Beim Erwärmen werden an den Krystallfilmen die Endpunkte der Verflüssigung, d. s. die „Punkte der primären Krystallisation" ermittelt.

Die mikroskopische Arbeitsweise ermöglicht es, auch das Verhalten instabiler Modifikationen zu verfolgen und ihre Schmelzkurven aufzustellen.

Bei allen weiter unten beschriebenen Systemen treten wegen der ML beim raschen Abkühlen von Mischungen der entsprechenden Konzentrationsintervalle vor Beginn der spontanen Krystallisation *Trübungen* auf, die durch die Entmischung in zwei flüssige Phasen verursacht sind. Im mikroskopischen Präparat erkennt man deutlich das Vorliegen einer Emulsion. Beim Erwärmen lösen sich die abgeschiedenen Tröpfchen bei einer von der Konzentration abhängigen Temperatur wieder auf, die der Grenze der vorliegenden ML entspricht.

Bei den Systemen *Naphthalin: Resorcin* und *Naphthalin: Hydrochinon* stellten Kremann und Janetzky [1] Inflexionskurven fest, die die beiden Autoren durch die Annahme einer Verbindung im Schmelzfluß erklärten. Nach der Regel von Kremann und Rodini [6] sollen meta- und para-Disubstitutionsprodukte eher zu Molekülverbindungen neigen als die ortho-Produkte, d. h. im vorliegenden Fall soll Naphthalin mit Resorcin oder Hydrochinon Molekülverbindungen bilden, mit Brenzcatechin hingegen nicht. Bei der Nachprüfung konnte in einem unterkühlten Kontaktpräparat von Naphthalin : Resorcin unschwer eine Mischungslücke erkannt werden, deren kritische Lösungstemperatur (KLT) bei 93° liegt, also nur 4° unter der Inflexionsstrecke. In Abb. 86, deren Schmelzkurve nach den Angaben von Kremann und Janetzky gezeichnet wurde, ist die Ausdehnung der ML durch eine gestrichelte Linie kenntlich gemacht. Aus ihrer Lage geht hervor, daß auch bei diesem System die Inflexion durch die Nähe einer ML bedingt ist. Im System Naphthalin : Hydrochinon konnte jedoch das Vorliegen einer ML in unterkühltem Zustand nicht nachgewiesen werden, da sich Hydrochinon – auch in Mischungen – kaum unterkühlen läßt. Im System *Naphthalin: Brenzcatechin* tritt bei Unterkühlung auf Raumtemperatur *keine Entmischung* der Schmelzen ein.

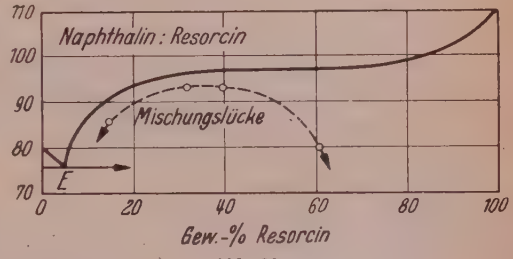


Abb. 86.

Bei den in folgendem neu aufgestellten Diagrammen handelt es sich um Zweistoffsysteme des Acetamids.

Acetamid krystallisiert bei spontanem Erstarren aus der Schmelze so gut wie immer als instabile, bei 70° schmelzende Modifikation, die sich auch

beim Erwärmen in der Regel ohne Umwandlung bis zu ihrem Schmelzpunkt erhält. Es ist daher leicht möglich, in Systemen des Acetamids sowohl das Verhalten der stabilen Form I (80°) als auch das der instabilen Form II (70°) zu verfolgen und die Schmelzkurven aufzustellen. Da Acetamid hygroskopisch ist, empfiehlt es sich, die gepulverten Mischungen im Exsiccator zu halten.

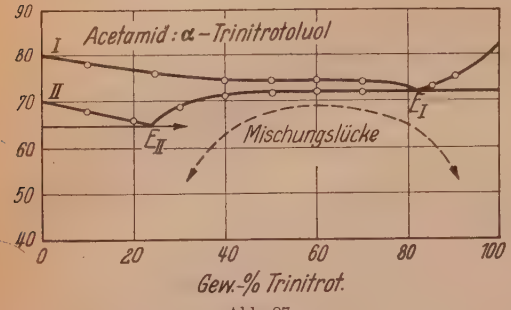


Abb. 87.

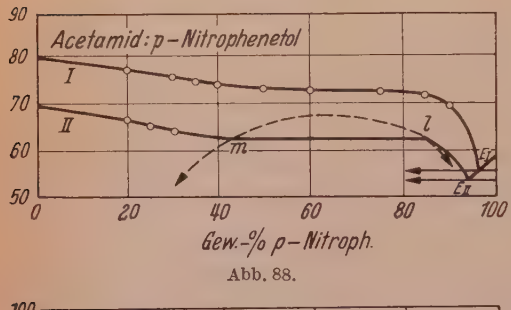


Abb. 88.

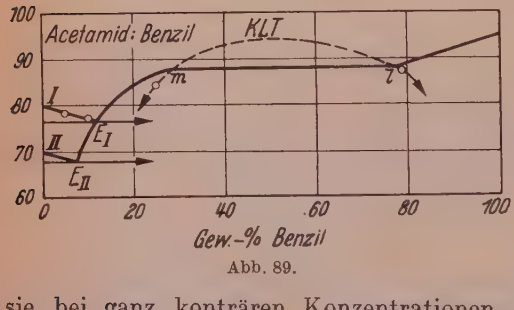


Abb. 89.

Ein besonders schönes Beispiel von Inflexionskurven auf Grund einer nahen Mischungslücke liegt in *Acetamid : α-Trinitrotoluol* (Abb. 87) vor. Hier lassen sich zwei Inflexionskurven übereinander feststellen: Im System des stabilen Acetamids (A I) bildet der von diesem ausgehende Kurvenast, d. i. $A_I E_I$ der Abb. 87 eine Inflexionskurve; im System des instabilen Acetamids (A_{II}) zeigt der Kurvenast des Trinitrotoluols (TNT), d. i. E_{II} T der Abb. 87 eine Inflexionsstrecke. Die Mischungslücke reicht bis 69°, d. i. wenige Grade unter den Inflexionsteil des TNT. Die beiden Eutektika werden durch die Mischungslücke gewissermaßen auseinandergedrängt, so daß sie bei ganz konträren Konzentrationen – $E_{II} = 65°$, 24% TNT und $E_I = 73°$, 82% TNT – zu liegen kommen.

Das System *Acetamid : p-Nitrophenetol* (Ni) nimmt eine Übergangsstellung zwischen einer Inflexionskurve und einer Mischungslücke der flüssigen Phase ein, denn im System A_I : Ni liegt eine Inflexionskurve vor, im System A_{II} : Ni schneidet die Schmelzkurve bereits die Mischungslücke an. $E_I = 56°$, 96% Ni, $E_{II} = 54°$, 94% Ni. Die Mischungslücke reicht von 42 bis 85% Ni bei 63°, KLT = 68° (Abb. 88).

Abb. 89 zeigt das System *Acetamid: Benzil* (B), bei dem die Mischungs-

lücke der flüssigen Phasen im Verhältnis zu den Schmelzpunktlagen gestiegen ist, so daß der Kurvenast des Benzils von der ML unterbrochen wird. $E_{II} = 68°$, 7% B, $E_I = 77°$, 11% B, ML 28 bis 77% bei 88°, KLT = 94°.

Ein weiteres Ansteigen der ML zeigt Abb. 90 im System *Acetamid: β-Naphtholmethyläther* (Nerolin). Die Eutektika liegen in diesem Fall auf den entgegengesetzten Seiten, und zwar $E_{II} = 66°$, 14% Nerolin (Ne), E_I bei 71° und 97% Ne. Die ML für Mod. II liegt bei 70°, für Mod. I bei 76° in einem Intervall zwischen 18 und 96% Ne. KLT = 130°.

Acetamid zeigt mit vielen aromatischen Stoffen wie Acenaphthen, Fluoren, Naphthalin, Azobenzol, Diphenyl, Dibenzyl, Stilben, Tolan, Betol, Benzalazin u. a. sehr große Mischungslücken, die sich bis 200° nicht schließen. In diesen Fällen kann die KLT nicht mehr bestimmt werden, da über 200° häufig schon teilweise Zersetzung eintritt, durch die in der Regel die Mischbarkeit noch herabgesetzt wird.

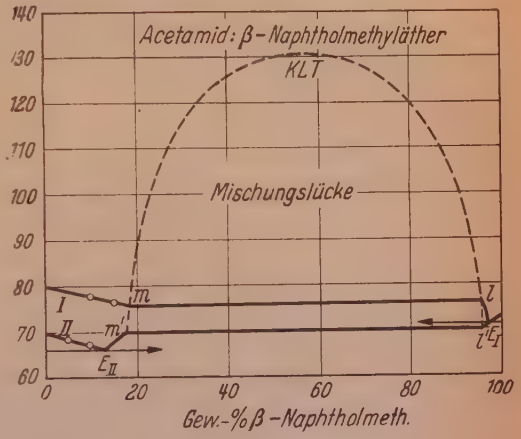


Abb. 90.

In Abb. 91 ist das System *Acetamid: Acenaphthen* wiedergegeben, die ML reicht von 12 bis 97,5% Acenaphthen; $E_I = 79°$, 5,5% Acenaphthen, $E_{II} = 69°$, 4% Acenaphthen.

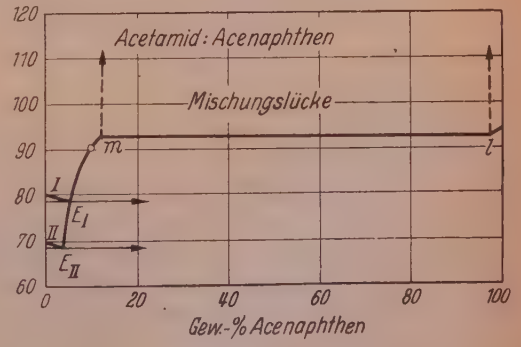


Abb. 91.

In Fällen dieser Art wird für die Bestimmung der ML mit Vorteil die neue, von L. Kofler [7] angegebene Methode verwendet, die auf der Gehaltsbestimmung von Mischungen auf Grund der Lichtbrechungsänderung beruht. Die Lichtbrechung wird dabei mit Hilfe von Glaspulvern mit bekannten Brechungsexponenten bestimmt, mit denen die Objektträger vor der Herstellung der Kontaktpräparate beschickt werden [7]. Wenn, wie in den letztgenannten Fällen, die ML sehr groß ist, so wird die Lichtbrechung der Komponenten, da sie nur wenige Prozent der zweiten zu lösen vermögen, nicht stark verändert. Man kann daher meist eines der beiden Glaspulver be-

nutzen, die bei den entsprechenden Komponenten in der Liste unserer Tabellen [3] angegeben sind, und die Lichtbrechungsänderung an den Temperaturabfall bzw. Anstieg, je nachdem, ob die zweite Komponente tiefer oder höher lichtbrechend ist, ermitteln. In dem vorliegenden Fall kommen die Glaspulver 1,4339 und 1,5848 zur Verwendung. Für die Bestimmung des Punktes m der Abb. 91 streut man das Glaspulver 1,4339 in möglichst gleichartiger Verteilung auf einen Objektträger, bedeckt mit einem Deckglas, und läßt in der üblichen Weise die geschmolzenen Stoffe einfließen. Infolge der ML bleiben die beiden Schmelzen durch eine scharfe Linie getrennt. In unmittelbarer Nähe der Trennungslinie sind die Brechungsexponenten der Schmelzen etwas anders als den reinen Stoffen entspricht, da jede der Schmelzen etwas von der anderen aufgelöst hat. Das eingestreute Glaspulver 1,4339 ist für die Schmelze des Acetamids bestimmt, dessen Lichtbrechung an der Begrenzungslinie durch die Aufnahme einiger Prozent des höher lichtbrechenden Acenaphthens gestiegen ist. Bei reinem Acetamid herrscht Gleichheit der Lichtbrechung des Glaspulvers 1,4339 mit der Schmelze bei 58° (d. i. im unterkühlten Zustand); im Kontaktpräparat mit Acenaphthen wird an der Grenzlinie der beiden Schmelzen Gleichheit der Lichtbrechung erst bei 101° erreicht. Das entspricht nach dem Verlauf der von L. Kofler gezeichneten Refraktionslinie einem Acenaphthengehalt von 12,5% in guter Übereinstimmung mit dem thermoanalytisch gefundenen Wert von 12%. Um den Betrag des in Acenaphthen gelösten Acetamids, d. i. Punkt 1 der Abb. 91, feststellen zu können, streut man das Glaspulver 1,5898 in das Kontaktpräparat ein. An der Grenzlinie sinkt der Temperaturwert für die Gleichheit der Lichtbrechung von Glas und Schmelze von 122° der reinen Substanz auf 113° ab, was einem Acetamidgehalt von 2% entspricht.

Die Ermittlung mit Hilfe der Glaspulvermethode ist wesentlich einfacher als die thermoanalytische Bestimmung; da die Einzelbestimmungen höchstens um $\pm 1°$ voneinander abweichen, ist an ihrer Genauigkeit nicht zu zweifeln. Insbesondere ermöglicht die Refraktionsbestimmung im Kontaktpräparat eine rasche Orientierung über die Lage der Mischungslücke, so daß das bei geringer Löslichkeit der flüssigen Phasen notwendige prozentweise Austasten auf ein Minimum beschränkt werden kann. Differenzen können gegebenenfalls dann entstehen, wenn die Temperatur der Lichtbrechungsgleichheit verhältnismäßig weit von der Linie m – l entfernt ist, denn die Löslichkeitsverhältnisse können in diesem Fall bereits andere sein. Jedenfalls ist es notwendig, vor der Refraktionsbestimmung sich über die Höhe der kritischen Lösungstemperatur zu orientieren, da nur bei hoher KLT die Grenzen der Mischungslücke in dem in Frage kommenden Temperaturbereich annähernd vertikal verlaufen, d. h. die Löslichkeit von der Temperatur unabhängig ist.

Literatur.

[1] Kremann, R. u. E. Janetzky: Monatsh. Chem. **23**, 1055 (1912). – [2] Kremann, R. u. R. Schadinger: Monatsh. Chem. **90**, 35 (1918); Kremann, R., F. Odelga u. O. Zawodsky: Monatsh. Chem. **42**, 117 (1921). – [3] Kofler, L. u. A.: Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Universitätsverlag Wagner, Innsbruck 1948. – [4] Kofler, A.: Z. physik. Chem. A **187**, 201 (1940). – [5] Kofler, A.: Z. physik. Chem. A **187**, 363 (1941); Naturwiss. **31**, 353 (1943). – [6] Kremann, R. u. O. Rodini: Monatsh. Chem. **27**, 125 (1906). – [7] Kofler, L.: diese Z. **128**, 533 (1948).

Sulfitometrische Bestimmung von Doppelbindungen.

Von

Dr. B. Wurzschmitt.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 16. Januar 1948.)

Es ist schon lange bekannt, daß Aldehyde und Ketone mit Natriumsulfit oder -bisulfit in wässeriger Lösung unter Aufspaltung der Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe unter Bildung von α-Oxysulfosäuren bzw. deren Salzen nach folgendem Reaktionsschema reagieren:

$$R{-}C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\left(\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=O\right)+Na_2SO_3+H_2O \rightleftarrows R{-}\overset{OH}{\underset{H}{C}}{-}SO_3Na\left(\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\overset{OH}{C}{-}SO_3Na\right)+NaOH \text{ u.}$$

$$R{-}C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\left(\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>C=O\right)+NaHSO_3 \rightleftarrows R{-}\overset{OH}{\underset{H}{C}}{-}SO_3Na\left(\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!\!>\overset{OH}{C}{-}SO_3Na\right).$$

Ist die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichtes genügend groß und die Zerfallskonstante der entstehenden α-oxysulfosauren Salze genügend klein, so ist die Reaktion zur maßanalytischen Bestimmung der betreffenden Carbonylverbindung geeignet, indem die freigewordene Natronlauge acidimetrisch oder das nicht in Reaktion getretene Sulfit-Ion entweder jodometrisch oder acidimetrisch titriert wird[1]. Dies ist z. B. der Fall beim Formaldehyd, der diese Reaktion bereits bei Zimmertemperatur im Sinne einer praktisch 100%igen Bildung des α-oxymethansulfosauren Natriums gibt. A. Seyewitz[2] und G. Lemme[3] haben daher diese Reaktion zu einer

[1] Kerp, W.: Arbb. Kaiserl. Gesundheitsamt **21**, 180 (1904).
[2] Bull. Soc. chim. Paris (3) **27**, 1912 (1902).
[3] Chem. Ztg. **27**, 896 (1903).

schnellen und leicht ausführbaren acidimetrischen Formaldehydbestimmungsmethode benutzt, die K. Täufel und C. Wagner[1] durch Ersatz des Phenolphthaleins durch Thymolphthalein verbessert haben. Aber auch in dieser Form liefert die Methode noch nicht ganz richtige Werte. Sie liegen gegenüber der jodometrischen Bestimmung nach den Gleichungen:

$$2\,J + 2\,NaOH = NaOJ + NaJ + H_2O \text{ und}$$
$$CH_2O + NaOJ + NaOH = HCOONa + NaJ + H_2O$$

stets etwas zu niedrig. Wir werden später noch angeben, wie man verfahren muß, um richtige Werte zu erhalten.

Zur Zeit der Durchführung dieser Arbeit (1937) suchten wir eine zuverlässige und schnelle maßanalytische Bestimmungsmethode für Maleinsäure neben Fumarsäure, gesättigten Säuren und Aldehyden. E. Hägglund und H. Ringbom[2] hatten in ihren rein reaktionskinetischen Untersuchungen über die Sulfitaddition an ungesättigte Verbindungen bereits festgestellt, daß Maleinsäure schneller addiert als Fumarsäure, was im Einklang mit dem Befund van t' Hoffs[3] steht, daß die Addition von Brom an die Maleinsäure rascher erfolgt als an die Fumarsäure. In einer kurzen Notiz über die Einwirkung von Alkalisulfiten auf ungesättigte Säuren haben J. Bougault und Mouchel-la Fasse[4] die Beobachtung mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Alkalisulfit oder -bisulfit auf Benzoylacrylsäure ein Molekül Bisulfit aufgenommen wird und daß aus der entstandenen sulfierten Verbindung leicht wieder die Benzoylacrylsäure zurückgewonnen werden kann. Sie arbeiteten in der Hauptsache mit den freien Säuren bei Siedehitze auf dem Wasserbad mit einer neutralen Natriumsulfitlösung und stellten durch Titration des nicht verbrauchten Sulfits mittels Jods den Umfang der Umsetzung fest. Sie lagerten also tatsächlich nicht Alkali-sulfite, sondern -bisulfite an die Kohlenstoffbindung an. Nach ihren Angaben verläuft die Reaktion nach dem Schema:

$$R-CH=CH-R' + SO_3NaH = RCH_2-\underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{CH}}-R'$$

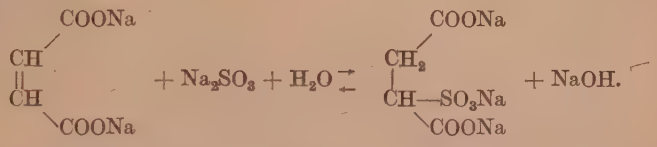
bei Benzoylacrylsäure bereits in der Kälte, bei Furmarsäure, Maleinsäure, Itakonsäure und Citrakonsäure erst in der Hitze genügend rasch. Undecylensäure und Ölsäure sowie überhaupt Säuren mit langer aliphatischer Kette geben die Reaktion nicht. Die entstandenen Sulfocarbonsäuren sind sehr leicht in Wasser löslich, auch wenn die zugrunde liegenden Carbonsäuren schwer löslich sind, was durch den Eintritt einer zweiten stark wasserlöslich machenden Gruppe ins Molekül auch ohne weiteres verständlich ist. Die

[1] Diese Z. **68**, 25 (1926).
[2] Z. anorg. Chem. **150**, 231 (1926); **169**, 96 (1928).
[3] Etudes de Dynamique chimique S. 103 (1884).
[4] Compt. rend. **156**, 397 (1913).

Verfasser erwähnen noch die Möglichkeit, daß diese Reaktionen sowohl präparativ zum Trennen von gesättigten und ungesättigten Säuren, als auch analytisch zur *angenäherten* Bestimmung einer ungesättigten neben der gesättigten Säure brauchbar sein dürften, ohne aber nähere Angaben über evtl. ausgeführte Versuche und Arbeitsvorschriften zu machen oder Beleganalysen zu geben.

Wir untersuchten deshalb zunächst die Einwirkung wässeriger Natriumsulfitlösung auf Maleinsäure bzw. deren Natronsalz unter analytischen Bedingungen und stellten dabei folgendes fest:

Gegen Phenolphthalein neutralisierte wässerige Lösungen von Natriumsulfit krist. (25%ig) reagieren in der Kälte auch bei mehrstündigem Stehen (bis zu 15 Stunden) nicht bzw. sicher nicht unter Alkalihydroxydabspaltung mit wässerigen Lösungen von Natriummaleinat im Sinne der erwarteten Reaktion:



Dagegen zeigten unsere Versuche, daß diese in der Siedehitze eintritt. Sie verläuft aber anscheinend nur bis zu einem Gleichgewichtszustand, indem die gebildete Natronlauge dem weiteren Ablauf der Reaktion entgegenwirkt. So sind z. B. nach 5stündigem Kochen erst etwa 33% des ursprünglich vorhanden gewesenen Natriummaleinats in sulfobernsteinsaures Natrium umgewandelt. Auch noch längeres Kochen verändert diesen Prozentsatz nicht wesentlich. Sogar bei 16stündigem Erhitzen auf 100°C sind erst 70% der vorhandenen Maleinsäure sulfitiert. Da sich auch noch herausstellte, daß zu einer möglichst weitgehenden Sulfitierung ein relativ großer Überschuß an Natriumsulfit erforderlich ist, erschien die Aussicht, auf diesem Weg zu einer brauchbaren Analysenmethode zu gelangen, sehr gering. Eines stand dabei fest: Auf jodometrische Zurücktitration des nicht verbrauchten Sulfits konnte die Methode nicht abgestellt werden, weil erstens das sehr ungünstige Verhältnis zwischen verbrauchtem und angewandtem Sulfit (etwa 1 : 20) eine viel zu große Fehlergrenze bedingen und zweitens die dabei zur Vermeidung jeder Oxydation von Sulfit zu Sulfat während so langer Zeiten bei Siedetemperatur zu treffenden Vorkehrungen die Methode sehr umständlich machen würden.

Man mußte vielmehr versuchen, die Methode auf eine acidimetrische Basis zu stellen und so zu gestalten, daß sie quantitativ im Sinne der Sulfobernsteinsäurebildung verläuft. Wir störten daher das sich beim Kochen einstellende Gleichgewicht dadurch, daß wir die während des Kochens gebildete Natronlauge laufend mit Säure wegtitrierten, um so die Reaktion

durch jeweilige Nachstellung des Gleichgewichts allmählich quantitativ verlaufen zu lassen. Es gelang uns tatsächlich, auf diesem Weg das gewünschte Ziel zu erreichen. Nachdem wir durch Vorversuche noch festgestellt hatten, daß phthalsaures und benzoesaures Natrium unter diesen Umständen, wie zu erwarten war, nicht mit Natriumsulfit reagierten, arbeiteten wir diese Reaktion zu einer neuen, direkten acidimetrischen Bestimmungsmethode für Maleinsäure aus, die auch durch die Gegenwart vielfach größerer Mengen Phthalsäure, Benzoesäure und anderer gesättigter Säuren nicht gestört wird. Auf Grund zahlreicher Versuche hat sich die nachfolgend *beschriebene Methode I* gut bewährt:

Die Einwaage (*E*) des Säuregemisches (2–5 g) wird in einem Erlenmeyer-Kolben von 750 ml Inhalt mit 100 ml dest. Wasser und 3 Tropfen 0,1%iger alkoholischer Thymolphthaleinlösung versetzt und mittels 40%iger Natronlauge im geringen Überschuß in der Siedehitze gelöst. (Liegen zur Analyse bereits die Natronsalze der Säuren vor, so werden diese in der angegebenen Menge Wasser gelöst und entsprechend dem Folgenden neutral gestellt.) Nach dem Abkühlen wird mit 0,5 n Schwefelsäure genau auf Farblos neutralisiert. Zu der so neutralisierten Lösung werden 200 ml Natriumsulfitlösung gegeben. Diese Lösung wird so hergestellt, daß 100 ml einer Natriumsulfitlösung, die 250 g krystallisiertes Natriumsulfit im Liter enthält, mit 3 Tropfen obiger Thymolphthaleinlösung und 100 ml kohlensäurefreiem Wasser versetzt und mit 0,5 n Schwefelsäure ebenfalls auf Farblos eingestellt werden. Nach gutem Durchmischen der beiden Lösungen wird das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt (Siedesteinchen oder Durchleiten von Stickstoff zur Vermeidung des Stoßens sind erforderlich.) Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei infolge der Hydrolyse des Natriumsulfits in der Hitze intensiv blau, auch wenn keine Maleinsäure vorhanden ist. Man läßt nun aus einer genau eingestellten Bürette 0,5 n Schwefelsäure langsam tropfenweise so zufließen, daß dabei die Blaufärbung nie ganz verschwindet. Wird dieser Punkt überschritten, das heißt, ist so viel Schwefelsäure zugesetzt worden, daß die Lösung sich entfärbt hat, so wird der weitere Zusatz von Schwefelsäure zunächst unterbrochen und beobachtet, ob bei weiterem Kochen (5 Minuten) die Blaufärbung wiederkehrt. Tut sie das, so wird unter ständigem, schwachem Kochen mit Schwefelsäure weitertitriert, bis die Blaufärbung endgültig verschwunden ist, und wie unten beschrieben weiter verfahren. Bleibt jedoch die Blaufärbung aus, d. h. bleibt die entfärbte Lösung ohne neuen Zusatz von Schwefelsäure bei 5 Minuten langem Kochen farblos, so läßt man ohne weiteres abkühlen, bzw. kühlt unter der Wasserleitung oder in Eis ab und titriert mit 0,5 n Natronlauge nach nochmaligem Zusatz von 3 Tropfen Thymolphthaleinlösung wieder auf eben auftretende Blaufärbung und mit 0,5 n Schwefelsäure wieder auf Farblos. Der Gesamtverbrauch an 0,5 n Schwefelsäure habe *a* ml, der an 0,5 n Natronlauge *b* ml betragen: Dann ist der Gehalt an Maleinsäure in der Einwaage $E =$

$$\frac{5{,}8002 \cdot (a - b)}{E}\ \%.$$

Da die Reaktion zu ihrem Ablauf eine gewisse Zeit benötigt, dauert die gesamte Titration etwa 45–60 Minuten. Das während dieser Zeit beim Kochen verdunstete Wasser wird zweckmäßig in der Weise ersetzt, daß am Ende der Reaktion wieder auf ein Flüssigkeitsvolumen von etwa 300 ml aufgefüllt wird, da der Umschlagspunkt des Thymolphthaleins von der Konzentration nicht ganz unabhängig ist. Der Überschuß an 0,5 n Schwefelsäure (= b) soll im allgemeinen nicht mehr als etwa 5 ml, der Verbrauch an Schwefelsäure (= a) nicht weniger als 45 ml betragen. Dementsprechend ist gegebenenfalls die Einwaage (E) zu ändern und die erste Bestimmung nur als Vorversuch zu werten. Der angegebene große Überschuß an Natriumsulfit ist nötig, da bei kleineren Mengen Sulfit die Reaktion nicht mehr ganz quantitativ verläuft. Die Verwendung schwächerer als 0,5 n Lösungen zur Titration bringt keinen Vorteil, da die zur Erkennung des Umschlagspunktes nötige Menge Maßlösung etwa 0,1 ml 0,5 n Lösung beträgt. Die kleinste absolute Menge Maleinsäure, die auf diese Weise noch quantitativ bestimmt werden kann, ist also 0,0058 g, das entspricht bei einer Einwaage von 5 g = 0,116%, bei einer solchen von 10 g = 0,058% und bei einer solchen von 25 g = 0,023% Maleinsäure.

Die mit dieser Ausführungsform der Methode an für den Analysierenden unbekannten Säuren und Säuregemischen erzielten Ergebnisse zeigt folgende Tabelle:

Angewandt in g			% Maleinsäure errechnet	% Maleinsäure gefunden
Maleinsäure	Phthalsäure	Benzoesäure		
2,0000	—	—	99,5*	99,5
2,4943	0,3900	—	86,1	85,5
0,2750	2,9848	—	8,4	8,5
1,5428	1,3690	1,4384	35,3	34,4
2,0354	0,3030	0,3222	76,2	76,1
0,1540	3,0068	2,0472	2,95	2,76
—	5,0000	—	0	0
—	—	5,0000	0	0

* Die direkte acidimetrische Titration ergab auf Maleinsäure berechnet 99,5%.

Die Methode läßt sich auch zum *qualitativen Nachweis ganz kleiner Spuren Maleinsäure* in einem Gemisch mit gesättigten Säuren verwenden, indem größere Einwaagen der zu prüfenden Säure, wie oben beschrieben, neutralisiert und mit neutralisierter Sulfitlösung und Indikator gekocht werden. Falls die in der Hitze auftretende tiefe Blaufärbung (bei Abwesenheit von Maleinsäure nur von der Hydrolyse des Natriumsulfits in der Hitze herrührend) in der Kälte nicht wieder verschwindet, sondern bestehen bleibt,

ist die Anwesenheit von Maleinsäure oder anderer ungesättigter sulfitierbarer Säuren nachgewiesen.

Da das langsame Austitrieren der mit Sulfit versetzten Natriummaleinatlösung mit Schwefelsäure in der Siedehitze den Analysierenden dauernd beim Titrieren festhält, haben wir auch noch folgenden Weg ausprobiert und als brauchbar befunden:

Wir verwandten nicht neutral gestellte Sulfitlösung, sondern setzten dem Gemisch von neutral gestelltem Natriummaleinat und nicht neutralisiertem Natriumsulfit von vornherein eine genau gemessene und bekannte Menge Schwefelsäure zu. Deren Überschuß titrierten wir nach ½stündigem Kochen einfach zurück. Wir bemaßen dabei die Schwefelsäuremenge so, daß sie gegenüber der von 2 g 100%iger Maleinsäure freigemachten Menge Natronlauge im Überschuß von etwa 10 ml 0,5 n Maßlösung vorhanden ist. Ist der Überschuß beim Ansatz eines im Maleinsäuregehalt unbekannten Salzgemisches größer als 10 ml, wird die Bestimmung zweckmäßig noch einmal mit größerer Einwaage oder kleinerer Menge Schwefelsäure wiederholt. Ein Blindversuch wird mit derselben Menge Sulfitlösung, Wasser und Schwefelsäure unter genau denselben Bedingungen durchgeführt. (*Methode II.*)

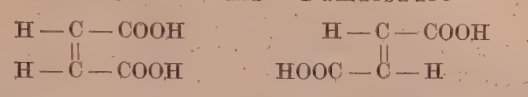
Ausführung der Methode II: Die Einwaage (*E*) wird wie bei Methode I in Natronlauge gelöst und neutral gestellt. Hierzu fügt man 100 ml nicht neutralisierte Natriumsulfitlösung (25%ig) und nach gutem Durchmischen 45 ml 0,5 n Schwefelsäure. Nach halbstündigem, schwachem Kochen kühlt man ab, setzt 3 Tropfen Thymolphthaleinlösung zu und titriert den Überschuß an Schwefelsäure mit 0,5 n Natronlauge zurück. Es seien *a* ml 0,5 n Natronlauge dazu nötig gewesen. *a* soll dabei nicht größer als etwa 10 ml werden, sonst ist die Einwaage zu vergrößern oder entsprechend weniger als 45 ml 0,5 n Schwefelsäure vorzulegen. Als Blindversuch werden 300 ml dest. Wasser mit 100 ml derselben nicht neutralisierten Sulfitlösung und *a* ml 0,5 n Schwefelsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und ½ Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wird mit 0,5 n Natronlauge nach Zugabe von 5 Tropfen Thymolphthaleinlösung zurücktitriert. Der Verbrauch an 0,5 n Natronlauge sei *b* ml gewesen. Dann ist der Gehalt der Probe an Maleinsäure:

$$\frac{5{,}8002 \cdot (45 - b)}{E} \%.$$

Wir fanden in einer durch direkte acidimetrische Titration zu 99,5% ermittelten Maleinsäure nach dieser Methode 99,6 und 99,5% Maleinsäure.

Nachdem auf diese Weise eine elegante Methode zur direkten spezifischen maßanalytischen Bestimmung von Maleinsäure in Gegenwart von Phthalsäure und Benzoesäure, allgemein in Gegenwart von gesättigten Carbonsäuren, erarbeitet war, drängte sich trotz der von Bougault und Mouchella Fasse gemachten Angabe, daß Fumarsäure genau so mit Natriumsulfit reagiere wie Maleinsäure, die Frage auf, ob es nicht möglich sei, Malein-

säure neben Fumarsäure quantitativ maßanalytisch zu bestimmen. Eine solche einfache und zuverlässige Methode fehlt bis jetzt nämlich ebenfalls und ihre Bereitstellung würde eine fühlbare analytische Lücke ausfüllen. Die Angabe von Bougault und Mouchel-la Fasse erschien von Anfang an unwahrscheinlich. Betrachtet man sich die sterische Anordnung von Malein- und Fumarsäure:



so sollte man erwarten, daß die Anlagerung von $NaHSO_3$ an Maleinsäure glatt, an Fumarsäure aber nicht erfolgt, so wie auch Maleinsäure sehr leicht ein Anhydrid bildet, Fumarsäure aber nicht. Nur wenn während der Sulfitierung solche Bedingungen herrschen oder gewählt werden können, unter denen eine, wenn auch nur sehr kleine Umlagerung der Malein- zur Fumarsäure stattfindet, könnte damit schließlich durch Wegfangen der jeweils im Gleichgewicht vorhandenen Maleinsäure durch Sulfitierung und der dadurch bedingten dauernden Störung und Neueinstellung des Gleichgewichts ein quantitatives Reagieren auch der Fumarsäure (über ihre Umlagerung zu Maleinsäure) erreicht werden. Und in der Tat haben unsere Versuche die Richtigkeit dieser Vermutung ergeben.

Analysiert man reine Fumarsäure (rein für wissenschaftliche Zwecke, Merck, acidimetrisch zu 99,2% ermittelt) nach der Methode I, so ergibt sich kein Sulfitverbrauch, der doch eintreten müßte, wenn Fumarsäure genau so wie Maleinsäure reagierte. Mischungen von 99,5%iger Maleinsäure mit dieser 99,2%igen Fumarsäure mit einem berechneten Maleinsäuregehalt von 90,1%, 56,8% und 10,0% ergaben nach dieser Methode 90,3%, 56,4% und 9,9% Maleinsäure. Zwei andere Fumarsäureproben unbekannter Herkunft, bei denen wir polarographisch einen geringen Gehalt an Maleinsäure bereits nachgewiesen hatten, ergaben einen Gehalt von 1,16 bzw. 2,03% Maleinsäure. Unter den Bedingungen der Titration nach Methode I findet also weder eine direkte Reaktion von Fumarsäure noch eine Umlagerung von Furmarsäure in Maleinsäure in praktisch nennenswertem Umfang und demzufolge auch keine Natriumsulfitanlagerung statt. Damit war eine schnelle und direkte maßanalytische Bestimmungsmethode von Fumar- und Maleinsäure nebeneinander gefunden. Die acidimetrische Titration gegen Phenolphthalein oder Thymolphthalein ohne Zusatz von Natriumsulfit ergibt die Summe der beiden Säuren, die Titration nach Methode I mit Zusatz von Natriumsulfit ergibt nur die Maleinsäure. Die Fumarsäure entspricht der Differenz beider Bestimmungen.

Die Methode II kann bei Gegenwart von Fumarsäure nicht benutzt werden, weil bei ihr bereits die Reaktionsbedingungen gegeben sind, bei

denen die Fumarsäure schon zu einem gewissen Prozentsatz in Maleinsäure umgelagert wird und dann natürlich mitreagiert.

In wesentlich kürzerer Zeit kann man die Titration der Maleinsäure (bei Abwesenheit von Fumarsäure, die dabei zum Teil, aber nicht quantitativ in Maleinsäure umgelagert und dann mitbestimmt wird) durchführen, wenn man an Stelle von Natriumsulfit Natriumbisulfit verwendet und nach folgender Vorschrift III arbeitet:

Methode III: ca. 2 g = Einwaage (E) Maleinsäure werden in einem Erlenmeyer-Kolben von 500 ml Inhalt in 25–50 ml Wasser gelöst, mit 3 Tropfen Thymolphthaleinlösung versetzt und mit Natronlauge, wie schon früher beschrieben, genau neutral gestellt. Nach Zusatz von 25 ml (genau gemessen) gegen 0,5 n Schwefelsäure eingestellter Natriumbisulfitlösung (der Verbrauch an 0,5 n Natronlauge für 25 ml Natriumbisulfitlösung betrage a ml) wird der Erlenmeyer-Kolben mit einem Uhrglas bedeckt, auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt und 5 Minuten leicht im Sieden gehalten. Nach dieser Zeit wird abgekühlt und mit 0,5 n Natronlauge titriert. Der Verbrauch sei b ml. Dann sind in der Probe:

$$\frac{(a—b) \cdot 100 \cdot 0{,}058015}{E} = \frac{(a—b) \cdot 5{,}8015}{E} \%$$

Maleinsäure vorhanden.

Diese Methode III ist in erster Linie geeignet für hochprozentige Maleinsäuren, wobei die Einwaage nicht wesentlich kleiner als oben angegeben gehalten werden soll. Ist in dem zu untersuchenden Säuregemisch nur wenig Maleinsäure vorhanden, so ist der Überschuß an Natriumbisulfit zu groß, wodurch beim Kochen leicht Verluste an SO_2 eintreten können, die dann zu hohe Werte an Maleinsäure vortäuschen. Man erhöht in solchen Fällen entweder die Einwaage und die zum Lösen benutzte Menge Wasser oder wendet weniger Bisulfitlösung an. Man kann aber auch am Rückflußkühler arbeiten, der oben mit einem gegen Zurücksteigen gesicherten Wasserverschluß versehen ist. Der Inhalt dieses Wasserverschlusses wird nach dem Erkalten vor der Titration in den Erlenmeyer gespült und dort mittitriert.

100%ige Fumarsäure gibt unter den Bedingungen der Methode III Werte von ca. 20%, selbst nach 4½stündigem Kochen erst solche von ca. 97%. Man hätte zwar versuchen können, diese Methode III durch noch längere Kochzeiten auch für die Bestimmung der Furmarsäure geeignet zu machen, wir glaubten aber dies besser durch eine Modifikation der Methode II zu erreichen. Das gelang in der Tat. Unter Anwendung der Methode II, aber Zusatz von 75 anstatt 45 ml 0,5 n Schwefelsäure und Erwärmung des Ansatzes über Nacht in einem auf 100°C eingestellten, sich automatisch auf dieser Temperatur haltenden Trockenschrank (*Methode IV*) wurden auch bei Fumarsäure 100%ige Gehaltszahlen gefunden, d. h. be-

unserer Versuchsfumarsäure, die acidimetrisch zu 99,2% ermittelt war, 99,47% Fumarsäure. Die Ansätze erfolgen dabei in ERLENMEYER-Kolben von 750 ml Inhalt, die mit einem Uhrglas bedeckt sind. Das Volumen des Inhaltes nimmt dabei durch Verdampfen des Wassers höchstens um ein Drittel ab. Vor der Titration wird zum ursprünglichen Volumen aufgefüllt.

Wie verhältnismäßig langsam die Umlagerung selbst unter diesen Umständen, durch die dauernd ein Partner aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt und dieses dadurch gestört wird, verläuft, geht daraus hervor, daß wir nach ½ Stunde erst 35, nach 1 Stunde 56 und nach 2 Stunden 68% Fumarsäure erfaßt hatten.

Man kann natürlich auch so vorgehen, daß man zunächst genau nach Methode I nur die Maleinsäure bestimmt, die austitrierte Lösung mit 75 abzüglich den für die Maleinsäurebestimmung verbrauchten ml 0,5 n Schwefelsäure versetzt, über Nacht auf 100° C erhitzt und am nächsten Morgen nach dem Abkühlen nur noch die Fumarsäure titriert. In einem gestellten Gemisch von 33,23% Maleinsäure, 33,17% Fumarsäure und 33,60% Benzoesäure fanden wir auf diese Weise:

33,06% Maleinsäure, 33,25% Fumarsäure und 33,42% Benzoesäure.

Da die Methode IV Maleinsäure und Fumarsäure, Methode I aber nur Maleinsäure erfaßt, gibt die Kombination dieser Methoden mit einer acidimetrischen Titration der gesamten Säuren die Möglichkeit einer maßanalytischen Bestimmung eines Gemisches von gesättigten Säuren, Maleinsäure und Fumarsäure in seinen Einzelbestandteilen.

Es lag nahe, diese neuen Methoden auch zur Gehaltsbestimmung von Malein- und Fumarsäureestern evtl. im Gemisch mit Estern gesättigter Säuren heranzuziehen. Die sich aus der Differenz: Verseifungszahl minus Säurezahl ergebende Esterzahl gibt die Summe aller Ester in der Probe an. Unterwirft man dann das bei der Verseifung erhaltene Gemisch der Natriumsalze der den Estern zugrunde gelegenen Säuren der sulfitometrischen Bestimmung nach Methoden I und IV, so müßte man den Gehalt an Malein- und Fumarsäure bzw. deren Estern ermitteln können. Wir fanden aber, daß bei der üblichen Verseifung mit einem ziemlich großen Überschuß an Alkali in der Hitze zum Teil Maleinsäure in Fumarsäure und Fumarsäure in Äpfelsäure umgelagert wird, wodurch von beiden Säuren bzw. ihren Estern zu niedrige Werte gefunden werden. Man kommt aber zu richtigen Werten, wenn man die Verseifung unter ganz milden Bedingungen in der Kälte vornimmt. Wir verfahren dabei in folgender Weise:

Ca. 1,5–2,5 g Ester werden unter Zusatz von 5 ml reinem Alkohol mit so viel ml 0,5 n Natronlauge versetzt, daß bei 100%igem Ester 1 ml 0,5 n Natronlauge im Überschuß vorhanden wäre. Nach etwa ½–1stündigem Stehen in der Kälte ist die Verseifung quantitativ erfolgt. Es wird dann gegen Thymolphthalein mit 0,5 n Schwefelsäure zurücktitriert. Die Natron-

lauge ist selbstverständlich ebenfalls gegen Thymolphthalein einzustellen. Die verbrauchte Menge 0,5 n Natronlauge wird dann nach Abzug einer evtl. vorhandenen (unter Eiskühlung zu bestimmenden) Säurezahl auf den zu bestimmenden Ester umgerechnet und ergibt den Gesamtestergehalt. Nach dieser Titration wird der Alkohol weggekocht, die Probe mit 3 Tropfen Thymolphthaleinlösung versetzt und 200 ml gegen Thymolphthalein neutral gestellter Natriumsulfitlösung zugegeben (Methode I). Man erhitzt etwa 10 Minuten zum Sieden, wobei die Lösung sich blau färbt, und läßt dann vollständig abkühlen. Wird die Lösung dabei praktisch farblos, so ist keine Maleinsäure, also auch kein Maleinsäureester vorhanden gewesen. (Es kann aber Fumarsäureester vorhanden sein.) Bleibt aber die Lösung auch in der Kälte blau, so titriert man nach Methode I weiter bis zum Endpunkt. Der Verbrauch an Schwefelsäure ergibt den Gehalt an Maleinsäureester.

Zu der auf Maleinsäure austitrierten Lösung werden 75 ml minus den der gefundenen Maleinsäure entsprechenden ml 0,5 n Schwefelsäure zugesetzt und nach Methode IV weiter behandelt. Die dabei verbrauchten ml 0,5 n Schwefelsäure entsprechen dem in der Probe vorhandenen Fumarsäureester.

Ist außer Fumarsäure- und Maleinsäureester kein anderer Ester vorhanden, so muß die Summe des so ermittelten Malein- und Fumarsäureesters gleich dem aus der Esterzahl ermittelten Gesamtestergehalt sein. Ist der Gesamtestergehalt größer, so sind noch Ester einer oder mehrerer gesättigter Säuren vorhanden.

In technischen Maleinsäurelösungen kommt neben der Maleinsäure auch noch ein Gehalt an Crotonaldehyd und Formaldehyd in Betracht.

Diese beiden Aldehyde (natürlich auch Acetaldehyd) werden nach der in obigem Bericht unter I gegebenen Methode quantitativ miterfaßt, und zwar spalten Formaldehyd und Acetaldehyd je Mol ein Mol Natronlauge, Crotonaldehyd zwei Mol Natronlauge (Anlagerung je einer – SO_3Na – Gruppe an Aldehydgruppe und Doppelbindung) ab.

Im Gegensatz zu Maleinsäure, die in der Kälte mit Natriumsulfit nicht reagiert, reagieren aber diese Aldehyde bereits in der Kälte quantitativ.

Gibt man daher zu der gegen Thymolphthalein neutral gestellten technischen Maleinsäure 25 ml Natriumsulfitlösung, läßt 5 Minuten in der Kälte stehen und titriert dann mit 0,5 n Schwefelsäure auf farblos, so hat man dadurch die in der Probe vorhandenen Aldehyde abgebunden und erfaßt. Erhitzt man nun die Probe zum Sieden und titriert mit Säure nach Methode I aus, so entspricht die verbrauchte Menge 0,5 n Schwefelsäure der vorhandenen Maleinsäure. Evtl. vorhandene Fumarsäure wäre anschließend nach Methode IV zu bestimmen.

Will man die Aldehyde bestimmen, so kann dies geschehen, indem man die 25 ml vorgelegte Natriumsulfitlösung genau gegen Thymolphthalein neutralisiert und die nach dem 5 Minuten langen kalten Stehen verbrauchte

Menge 0,5 n Schwefelsäure auf Aldehyde berechnet. Selbstverständlich kann man die Aldehyde auch durch Oximierung mittels Hydroxylaminchlorhydrat quantitativ bestimmen und rechnerisch in Abzug bringen. Da Formaldehyd und Crotonaldehyd bei der Oximierung nur je ein Mol Säure liefern, Crotonaldehyd bei der Sulfitierung aber 2 Mol Natronlauge in Freiheit setzt (Formaldehyd nur 1 Mol), läßt sich durch Kombination von Oximierung und Sulfitierung indirekt auch bestimmen, welche Mengen Formaldehyd und Crotonaldehyd vorhanden sind.

Will man hochprozentige Formaldehydlösungen exakt bestimmen, so muß man beachten, daß die Reaktion nach Seyewitz und Lemme nicht ganz quantitativ verläuft, weil die freiwerdende Natronlauge dem 100%igen Reaktionsablauf im erwarteten Sinne entgegenwirkt und beim Ende der Titration sich das Gleichgewicht zwischen den noch vorhandenen ganz geringen Mengen freien Aldehyds und dem Natriumsulfit nicht rasch genug wieder neu einstellt. 100%igen Umsatz erzielt man aber nach unseren Versuchen, wenn man die freiwerdende Natronlauge von vornherein durch einen kleinen gemessenen Überschuß von Säure kompensiert. Man wertet zu diesem Zweck die Bestimmung nach Seyewitz und Lemme nur als Vorversuch und muß den richtigen, etwas höheren Wert in einem anschließenden Hauptversuch wie folgt ermitteln:

In eine mit eingeschliffenem Tropftrichter verschließbare Flasche werden 120 ml 25%iger Natriumsulfitlösung, die mit Schwefelsäure gegen Thymolphthalein genau neutralisiert ist, gegeben, worauf die Flasche nach Aufsetzen des Tropftrichters durch diesen evakuiert wird. Unter Aufrechterhaltung des Vakuums wird nun durch den Tropftrichter unter dauerndem Umschwenken zunächst eine genau gemessene Menge Schwefelsäure einfließen gelassen, die 1–2 ml mehr beträgt, als der Verbrauch ergeben hat. Im Anschluß daran werden 50 ml der zu bestimmenden Formaldehydlösung (50 g Probe mit Wasser zu 1000 ml aufgefüllt), eingesaugt und mehrmals mit wenig Wasser nachgespült. Nach mind. 10 minütigem Stehen bei etwa 20° C (höhere Temperaturen stören nicht, bei niedrigeren ist die Einstellung des Gleichgewichtes schon deutlich etwas verlangsamt; man läßt dann besser eine halbe Stunde stehen) und öfterem Umschütteln wird das Vakuum aufgehoben, der Tropftrichter abgenommen, in die Flasche abgespült und die Lösung mit n Natronlauge auf ihren ursprünglichen Farbton titriert. Es seien v ml n Schwefelsäure verbraucht, dann enthält die Probe

$$\frac{30 \cdot 1009 \cdot 100}{1000 \cdot 50 \cdot 50} \cdot v - 1{,}2 \cdot v \,\%\ \text{Formaldehyd.}$$

Zusammenfassung.

Maleinsäure und Maleinsäureester lassen sich maßanalytisch bestimmen durch die Titration der bei der Behandlung mit Natriumsulfit freiwerdenden

Natronlauge. Rascher verläuft die Reaktion in Gegenwart eines kleinen Überschusses gemessener Säure oder mit Natriumbisulfit, wobei dann die verschwundene Menge Bisulfit bestimmt wird. Es ließen sich einerseits Reaktionsbedingungen finden, bei denen Fumarsäure und Fumarsäureester nicht miterfaßt werden. Andererseits kann man auch so arbeiten, daß Fumarsäure und ihre Ester quantitativ in Maleinsäure umgelagert und dann ebenfalls bestimmt werden. Die Ester beider Säuren werden vor der Sulfitierung durch ganz milde Verseifung (anderenfalls Umlagerung von Maleinsäure in Furmarsäure und von Fumarsäure in Äpfelsäure) in die Säuren bzw. ihre Natriumsalze übergeführt. Aldehyde reagieren bei der Sulfitierung schon in der Kälte, Malein- und Fumarsäure erst in der Wärme. Durch Kombination der verschiedenen Methoden ist es z. B. möglich, Formaldehyd, Crotonaldehyd, Fumarsäure, Maleinsäure und gesättigte Säuren, z. B. Benzoesäure, maßanalytisch nebeneinander zu bestimmen. Es ist zu erwarten, daß die Methode der Sulfitierung, evtl. in Gegenwart von überschüssiger Säure, sich auch zur Bestimmung anderer ungesättigter Verbindungen heranziehen läßt. Für Formaldehyd wird eine Abänderung der Arbeitsweise von Seyewitz und Lemme gegeben, die mit der jodometrischen Bestimmung übereinstimmende Werte liefert.

Ergänzende analytische Bewertung von Backpulvern.

Von

W. Diemair und L. Hüter.

Mitteilung aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie Frankfurt a. M.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 16. Februar 1948.)

Die übliche Backpulveruntersuchung wird bekanntlich nach der Methode von J. Tillmans, R. Strohecker und O. Heublein[1] vorgenommen.

Der hier analytisch ermittelte Vor-, Nach- und Gesamttrieb braucht sich aber keineswegs mit den Begriffen zu decken, wie sie bei der Teigführung und beim Backprozeß in Erscheinung treten[2]. Danach macht sich die „wirksame Kohlensäure" beim Anteigen und Backen teiglockernd bemerkbar, der Vortrieb stellt hier die Gasentwicklung dar, die bereits beim Anteigen einsetzt. Schließlich versteht man unter Nachtrieb die Gasentbindung beim

[1] Z. Unters. Lebensm. **34**, 353 (1917), **37**, 377 (1919).

[2] Vgl. Täufel, K.: Untersuchung der Backpulver, Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. V S. 247. Springer, Berlin 1938.

Erhitzen des Teiges im Ofen, entsprechend dem Ofentrieb bei Hefegebäcken. Die Analyse des Vor- und Nachtriebes nach Tillmans und Heublein hat zwar den Vorteil der einfachsten Handhabung, gibt aber über das Verhalten des Backpulvers im Teig und beim Anbacken desselben im Ofen, über die Reaktionsdauer und die Temperatureinflußnahme keinen Aufschluß, es sei denn, daß sich ein ergänzender Backversuch anschließt.

Schon J. Tillmans und A. Güettler[1] haben dieses unterschiedliche Verhalten des Backpulvers bei der Analyse und beim Backvorgang erkannt. Sie haben demgemäß in ihren Untersuchungen über die Wirkung von Backpulvern eine starke Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Vor- und Nachtriebes festgestellt – Tatsachen, die bei der gewöhnlichen analytischen Bewertung nicht berücksichtigt werden. Dieser Mangel der Analysenmethodik kann dadurch behoben werden, daß die Backpulverproben mit Wasser bei konstanten Temperaturen (40°, 60°, 80°C) zersetzt und dann indirekt aus der verbliebenen (Rest-)Kohlensäure der Trieb ermittelt wird.

P. Hermann und L. Vogeler[2] bemühten sich, bei der Untersuchung von Calciumlactat als Triebmittel einen besseren Einblick in die Verhältnisse der Gasentwicklung beim Backprozeß zu erhalten, indem sie das Backpulver bei bestimmten Temperaturen (bis 100°C) mit wäßriger, halbgesättigter Kochsalzlösung umsetzten und das freiwerdende CO_2 in einem KOH-Absorptionsgefäß auffingen und nach verschiedenen Zersetzungszeiten zur Wägung brachten. Diese Methode hat zwar den Vorteil der direkten CO_2-Bestimmung, es muß aber für jeden Meßpunkt im Diagramm der Gasentwicklung mit der Temperatur eine neue Versuchsprobe angesetzt werden.

Die beiden Methoden zur Bestimmung der Zersetzung von Backpulvern nach Temperatur und Zeit haben nun den Nachteil, daß das zu untersuchende Triebmittel mit Wasser zersetzt wird. Dabei dürfte aber für die Neutralisationsreaktion, die als Ionenreaktion momentan verläuft, die Lösungsgeschwindigkeit der sauren Komponente in Wasser bestimmend sein. Anders jedoch sind die Verhältnisse bei guter Durchmischung in den heterogenen Teigsystemen, wo sowohl die Lösungsverhältnisse als auch die Dissoziation und Hydrolyse (und der daraus sich ergebende p_H-Wert, der auch durch das Mehl beeinflußt wird) der verwendeten Salze wesentlich zur Veränderung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Backpulvers beitragen. Thermische Dissoziationen, wie sie beim Hirschhornsalz stattfinden, können nach den erwähnten Methoden überhaupt nicht untersucht und verglichen werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher, die Backpulver in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit im Backvorgang zu studieren. Dazu schien die Bestimmung der Gasvolumina geeignet, die beim Anbacken von kleinen Proben laufend gemessen und für die einzelnen Backpulversorten in charakteristischen Diagrammen ausgedrückt werden können.

[1] Z. Unters. Lebensm. 45, 102 (1923).
[2] Dtsch. Nahrungsm.-Rdsch. S. 162 (1931).

Versuchsteil: Bei jeder Backprobe mußte schon beim Anteigen streng auf gleiche Ausgangsbedingungen geachtet werden. Zuerst wurden immer gleiche Mehl- und Wassermengen benutzt. Die Anteigzeit setzte man bis zum eigentlichen Versuchsbeginn auf 5 Minuten fest. 23 g Weizenmehl vom Typ 1350 wurden mit 2 g Backpulver in der Weise gründlich durchgemischt, daß man es dreimal durch ein Müllersieb V passieren ließ. Von dieser Mischung wurden je 5 g zum Anteigen in eine Reibschale gegeben, wozu aus einer Pipette 3 ml H_2O zulaufen gelassen wurden (Beginn der Anteigzeit). Nun wurde die Probe mit dem Pistill gut durchgeknetet. Nach 5 Minuten konnte der Teig handlich und vollständig in Form eines Klümpchens in eine Zinnfolie von 25 qcm eingeschlagen werden. Eine Metallfolie wurde deshalb benutzt, weil sie sofort die Wärme von der Gefäßwand auf den Teig überträgt und so ein rasches Einbringen der Probe in das vorerhitzte Reaktionsgefäß ermöglicht, ohne daß sie anklebt.

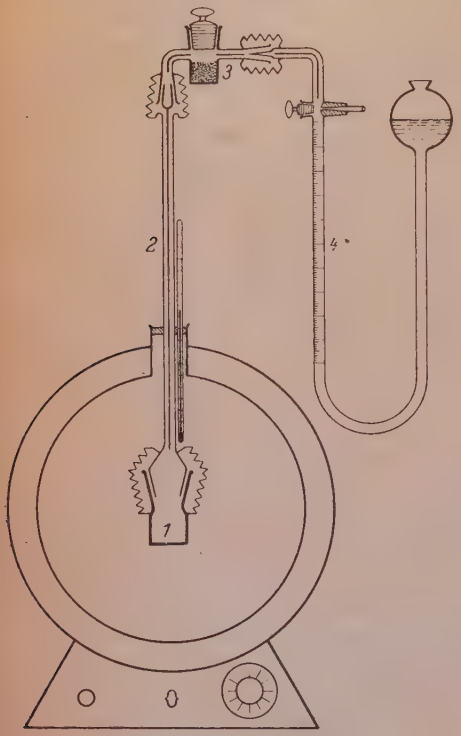


Abb. 92. Versuchsapparatur.

Aufbau der Apparatur:
1. Becherförmiges Reaktionsgefäß. 2. Kapillares Steigrohr. 3. Becherförmiges Adsorptionsgefäß. 4. Mikrobürette mit Zweiwegehahn.

Die Versuchsanordnung ergibt sich aus der Abbildung 92. Als Ofen wurde ein gewöhnlicher kleiner Elektro-Trockenschrank der Firma W. C. Heraeus benutzt, der durch seine automatische Regelung während der Versuchsdauer auf konstanter Temperatur gehalten wird. In den Ofen wurde ein kleines becherförmiges Reaktionsgefäß eingehängt (2 cm ⌀, 4 cm Höhe incl. Schliff 26). Mittels seines Schliffes konnte es gasdicht mit einem Capillarrohr (2) verbunden werden, welches durch die obere Thermometeröffnung des Ofens führte und etwa 25 cm aus demselben herausragte. So diente die Capillare zugleich als capillares Steigrohr. In ihm kondensierte sich die Hauptmenge des Wasserdampfes, welcher beim Anbacken gegen Versuchsende besonders lebhaft aus dem Teig hervortrat. Durch die ständige, rechtzeitige Kondensation des Wasserdampfes im Steigrohr wurde ein starker Verbrauch des Trockenmittels im Absorptionsgefäß (3) verhindert. Dadurch konnte auch das Zusammenbacken des Trockenmittels vermieden werden. Eine zusätzliche Gasvolumenzunahme, die die Messungen stark gestört hätte, trat somit nicht auf. Das Absorptionsgefäß war weitgehend aufgefüllt, um ein möglichst geringes Eigenvolumen gegenüber dem Gesamtgasraum der Apparatur zu erhalten. Als Trockenmittel wurde Phosphorpentoxyd, bei Hirschhornsalz wasserfreies Natriumsulfat verwendet. Das Absorptionsgefäß war weiterhin capillar durch einen Zweiwegehahn mit einer U-förmig gebogenen, verkürzten Mikrogasbürette (4) (mit 0,01 ml-Teilung) verbunden, deren rechter Schenkel in Höhe des Nullpunktes

becherförmig ausgeweitet war. Der Zweiwegehahn stellte auch die Verbindung des Reaktionsgefäßes mit der Außenluft her. Damit konnte durch rasches Öffnen und Schließen des Hahnes während des Versuches ein Überdruck über 150 mm Hg-Säule vermieden und die Änderung des Gasvolumens infolge zunehmender Kompression in mäßigen Grenzen gehalten werden. So wurde der Fehler, welcher infolge der Volumen-Druckabhängigkeit des Gases auftreten und sich beim Ablesen der Volumenzunahme des Triebgases bemerkbar machen könnte, innerhalb des Ablesefehlers gehalten.

Ausführung der Versuche: Um möglichst reproduzierbare Ausgangsbedingungen für jeden Versuch zu haben, wurde zunächst der Trockenschrank einschließlich der Reaktionsgefäße auf konstante Temperatur (140° C) gebracht. Diese verhältnismäßig hohe Backtemperatur wurde gewählt, da vorerst die Zersetzung der Triebmittel in Flachgebäcken interessierte, die bei hohen Ofentemperaturen ziemlich rasch angebacken werden. Im Leerversuch wurde der Temperaturabfall des Ofens bei konstanter Öffnungsweite und Öffnungszeit (30 Sekunden) mit 18° C bestimmt. Nach 3 Minuten hatte der Ofen wieder die alte Temperatur erreicht. Bei einiger Übung war es nun möglich, die vorbereitete Teigprobe mit einem abgeplatteten Pistill rasch und fest in das heiße Bechergefäß einzudrücken und dieses sofort mittels zähen Hahnenfettes gasdicht an die Capillare anzuschließen. Eine Haltefeder sorgte für einen festen Verschluß. Vor jedem Versuch wurde mit einer Vergleichsprobe von 5 g Mehl ohne Backpulverzusatz die Änderung des Partialvolumens des Wasserdampfes mit der Zeit $\left(\frac{\triangle V}{\triangle t}\right)_0$ unter den gleichen Versuchsbedingungen gemessen. Dabei ergab sich eine für das benutzte Mehl und das Trockenmittel charakteristische spitze Kurve[1] in dem Volumen-Zeitdiagramm, die die eigentliche CO_2-Partialvolumenkurve überlagerte. Es wurden daher, wie die folgende Tabelle 1 als Beispiel einer Versuchsauswertung zeigt, die Volumendifferenzen, die der H_2O-Dampf verursachte, von den gemessenen Volumenänderungen mit der Zeit $\frac{\triangle V}{\triangle t}$ in Abzug gebracht. Mit einer Stoppuhr wurde jede Minute die Änderung des Volumens, die durch die Gasentbindung im Teig verursacht wurde, abgelesen. Bei geringem Überdruck (gewöhnlich zwischen 100–150 mm Hg) wurde die Verbindung mit der Außenluft hergestellt*. Diese Regulierung nahm 30 Sekunden in Anspruch. In diesem Fall wurde also nach weiteren 30 Sekunden abgelesen und die Volumenänderung auf 1 Minute umgerechnet. Um Fehler zu vermeiden, wurde jeder Versuch mindestens zweimal wiederholt. Die Streuung der abgelesenen Volumendifferenzen betrugen so höchstens $\pm$ 5%. Daher waren die Versuchsergebnisse gut reproduzierbar. Nach einer Ablesezeit von gewöhnlich 20 bis 30 Minuten war die CO_2-Entwicklung so stark zurückgegangen, daß die Versuche abgebrochen werden konnten. Die Probe wurde mit einer Pinzette herausgenommen und nach dem Durchschneiden auf ihre Beschaffenheit, insbesondere ihre Porigkeit geprüft. Die folgende Tabelle zeigt die Mittelwerte aus drei Backproben mit Hirschhornsalz.

Versuchsergebnisse: Die so erhaltenen Partialvolumenänderungen mit der Zeit wurden in ein Diagramm eingetragen und durch eine entsprechende Ausgleichskurve verbunden. So ergab sich für jedes Backpulver bei einer bestimmten Ofentemperatur eine charakteristische Kurve, die den Ofentrieb des Backpulvers beschreibt. Die Abb. 93 gibt von vier verschiedenen Backpulvern den zeitlichen Verlauf der Gasentbindung wieder. Die Kurve 1

[1] Diemair, W. u. L. Hüter: Dtsch. Lebensm.-Rdsch. **4**, 117 (1947); vgl. Abbildungen.

Tabelle 1. *Mittelwerte der Versuche Nr. 23–25.*

Teigprobe: Triebmittel: 0,4 g Hirschhornsalz Wasserzusatz: 3 ml H_2O dest.
Weizenmehl, Typ 1350 (13,5% H_2O): 4,6 g Ofentemperatur: 140° C.

Zeit (t) (min)	Volumen (ml)	$\frac{\Delta V}{\Delta t}$	$\left(\frac{\Delta V}{\Delta t}\right)_o$	$\frac{\Delta V}{\Delta t} - \left(\frac{\Delta V}{\Delta t}\right)_o$
2	—	—	—	—
3	0,27	0,27	0,03	0,24
4	0,59	0,32	0,04	0,28
5	0,96	0,37	0,05	0,32
6	1,38*	0,42	0,06	0,36
7	0,43	0,43	0,07	0,36
8	0,86	0,43	0,09	0,34
9	1,30*	0,44	0,12	0,32
10	0,46	0,46	0,16	0,30
11	0,90	0,44	0,22	0,22
12	1,39*	0,49	0,28	0,21
13	0,23	0,23	0,08	0,15
14	0,40	0,17	0,02	0,15
15	0,52	0,12	0,01	0,11
16	0,63	0,11	—	0,11
17	0,73	0,10	—	0,10
18	0,81	0,08	—	0,08
19	0,83	0,02	—	0,02
20	0,84	0,01	—	0,01
21	0,85	0,01	—	0,01
22	0,86	0,01	—	0,01

* Siehe Text: Öffnen des Hahnes.
Beschaffenheit der Teigprobe nach dem Ausbacken: feinporig.

zeigt, wie *Hirschhornsalz* gerade bei der günstigen Zersetzungstemperatur von 140°C verhältnismäßig früh und rasch (nach 7 Minuten) sein Maximum erreicht. Somit ist es den üblichen Backpulvern in dieser Hinsicht stark überlegen und konnte bei der Flachgebäckherstellung von einem anderen Backpulver seither kaum ersetzt oder gar verdrängt werden. Wählt man tiefere Ofentemperaturen, dann verschieben sich Lage und Höhe des Maximums wesentlich. Die Kurve wird flacher und niedriger und wird von gewöhnlichen Backpulvern in Höhe und Breite übertroffen. Gerade in der Temperaturabhängigkeit solcher Backdiagramme äußert sich der wesentliche Unterschied zwischen Triebmittel, wie Hirschhornsalz (thermisches Zersetzungsgleichgewicht) und Backpulver (chem. Umsetzungsreaktion).

Die Kurve 2 stellt den Triebverlauf eines *Phosphat-Bicarbonat-Backpulvers* dar, das gegenüber den anderen Backpulvern sowohl ein rasches, fast momentanes Einsetzen der CO_2-Entwicklung als auch einen ziemlich beständigen Trieb zeigt, was sich in dem hohen und breiten Maximum zeigt. Normales *Weinsteinbackpulver* kommt ihm nahe, fällt jedoch im Maximum schneller

ab. Der starke Einfluß der Korngröße der Säurekomponente offenbart sich in der Triebkurve 4. Hier wurde mit Absicht ein Weinsteinbackpulver mit ziemlich grobkörnigem Weinstein untersucht. Analytisch würden sich nach Tillmans und Heublein hier wohl kaum im Gesamttrieb, Vor- und Nachtrieb, Unterschiede zwischen grob- und feinkörnigem Weinsteinbackpulver

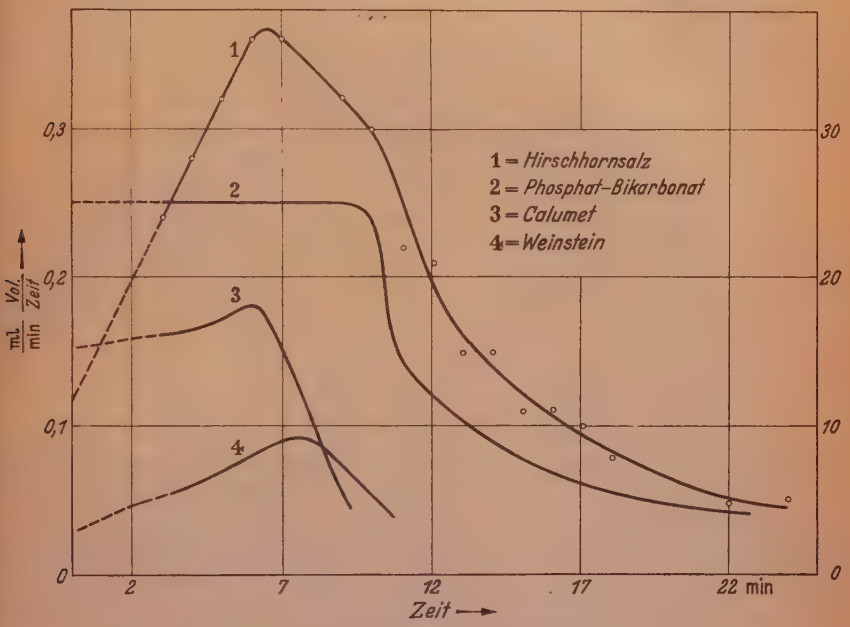


Abb. 93. Zeitlicher Verlauf der Gasentbindung.

ergeben. Die Ofentriebkurve 4 weicht jedoch gerade hier wesentlich von derjenigen eines normalen Backpulvers ab. In solchen Fällen weist besonders das Backdiagramm auf eine schlechte Verarbeitung des Backpulvers hin und kann so die analytische Beurteilung ergänzen.

Kurve 3 zeigt schließlich die CO_2-Entbindung eines Backpulvers, das außer Phosphat noch Kalialaun enthielt. Auch dieses Backpulver fällt in der Beurteilung gegenüber Phosphatbackpulver etwas ab.

Nicht nur die Höhe und Breite der Maxima der Kurven, sondern auch die zeitliche Lage derselben sind von maßgeblicher Bedeutung. Weiterhin gibt die graphische Integration der von der Kurve und den beiden Ordinaten eingeschlossenen Fläche individuell bei jedem Backpulver über die Menge Triebgas Aufschluß, die beim Anbacken frei wird.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit gibt eine Methode an, mit einfachen Laboratoriumshilfsmitteln den zeitlichen Verlauf der Gasentbindung aus Backtrieb-

mitteln zu bestimmen. Es werden Teigproben angebacken; die Entwicklung des Triebgases wird laufend volumetrisch gemessen. Es ergeben sich für die einzelnen Backpulver charakteristische Triebkurven, deren graphische Integration dem Ofenbetrieb bei der Hefegärung gleichzusetzen wäre. Lage, Höhe und Breite der Maxima sind Kennzeichen für die Güte der Triebmittel.

Zur Kenntnis der Adsorption von Aminosäuren.

Von

W. Diemair und H. Neu.

Mitteilung aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie Frankfurt a. M.

Gewidmet aus Anlaß des 100jährigen Bestehens des Laboratoriums Fresenius.

(Eingegangen am 16. Februar 1948.)

Unter dem Gesichtspunkt der möglichst weitgehenden Ausnutzung aller zur Verfügung stehenden Rohstoffe gewinnen gegenwärtig auch solche, für die Ernährung bisher mehr oder weniger beachtete, eine gewisse Bedeutung. *Molkeneiweiß* fällt, wenn auch nicht unbegrenzt, so doch in ausreichender Menge an; *Raps*, *Bucheckern*, *Mais* (neben *Hefe* [1]) und *Soja* sind als Eiweißträger gut geeignet, und stehen in den Ölmüllereien als industrieller Abfallstoff zur Verfügung.

Wenn auch ihre Verwendung in unverarbeiteter Form kaum möglich ist, so lassen sich durch besondere Fällungs- und Extraktionsverfahren eiweißhaltige Produkte entwickeln oder man kann durch entsprechende Hydrolyseverfahren die Gewinnung von Würzen, Nährpasten usw. sichern. Die Erkenntnis, daß der Wert eines Eiweißträgers weniger von seinem Gehalt an Rohprotein abhängig ist als vielmehr von der Menge und Art seiner Aminosäuren und deren Verteilung, geht aus den in den letzten Jahren in großer Zahl erschienenen Arbeiten des In- und Auslandes hervor. Es war sehr naheliegend, daß in den umfangreichen Forschungsarbeiten, die bisher den Eiweißstoffen gewidmet waren, fast immer nur die Methode von van Slyke zur Aminosäurebilanz herangezogen wurde.

Die großen Erfolge, die mit der chromatographischen Adsorption bei der Trennung farbiger und farbloser Stoffe erzielt wurden, haben dazu angeregt, Aminosäuregemische auf diese Weise aufzutrennen. Bisher sind durch die Arbeiten von F. Turba, Th. Wieland, Th. Wieland und L. Wirth, E. Schaaf und O. Reinhard, G. Schramm und J. Primosigh sowie W. Koschara [2] befriedigende Ergebnisse erzielt worden, welche dazu veran-

laßten, Aminosäuregemische, wie sie in hydrolysierten Eiweißlösungen vorliegen, durch Adsorption an selektiv wirkenden Adsorptionsmitteln aufzutrennen. Ohne weiteres waren die bei Gemischen reiner Aminosäuren gemachten Erfahrungen nicht übertragbar, da bekanntlich Hydrolyseprodukte in Form brauner bis braungelber Lösungen anfallen, die sehr viel die Adsorption störende Fremdstoffe enthalten.

Wenn im Hinblick auf die eingangs geschilderte Bedeutung der Eiweißträger als Rohstoff in der Lebensmittelindustrie die Frage der schonenden, aber weitgehenden Hydrolyse und damit die Bildung der geschmackgebenden Aminosäuren aufgeworfen wird, so ergibt sich daraus für die wissenschaftliche Forschung die Aufgabe, festzustellen, unter welchen Bedingungen die noch unbekannten Eiweißträger abgebaut werden müssen und wie diese chemischen Maßnahmen die Zusammensetzung des Hydrolysenproduktes beeinflussen. Dies gilt insbesondere für die Eigenschaften und die Verteilung lebenswichtiger Aminosäuren, so daß diesen Erkenntnissen und Beobachtungen sowohl von der praktisch-technischen Seite als auch von der physiologischen und biologischen eine große Bedeutung zukommt.

Untersuchungen des Einflusses der Hydrolysedauer auf die Eiweißabbauprodukte.

Untersucht wurden Rapspreßkuchen, Bucheckern und Maiskeim-Extraktionsschrotmehle, wie sie bei der Ölgewinnung anfallen, sowie Sojaflocken und Molkeneiweiß. Der Aufschluß erfolgte in der Weise, daß das Untersuchungsgut nach der Hydrolyse in Zeitabständen von 2, 4, 6, 8 und 10 Stunden auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Amino-N, Ammoniak-N und unlöslichem Rückstand geprüft wurde. Für jeden Versuch wurden 5 g Substanz und 50 ml 25%ige HCl verwandt. Der Gesamt-N wurde nach Kjeldahl, der Amino-N volumetrisch nach D. D. van Slyke [3] und der Ammoniak-N nach W. Denis [3a] bestimmt. Die Tabelle 1 zeigt die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und die Tabellen 2 u. 3 geben die Ergebnisse der Hydrolyse wieder. In den graphischen Darstellungen (Abb. 94, 95, 96, 97, 98 und 99 ist in den oberen Kurven der Amino-N-Gehalt in g je

Tabelle 1. *Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien.*

	Wassergehalt	Trockensubstanz g in 100 g	Gesamt-N
Rapspreßkuchen I	7,70	92,30	5,03
Rapspreßkuchen II	9,42	90,58	4,00
Bucheckernschrot	11,61	88,39	4,75
Maisschrot	11,50	88,50	2,44
Molkeneiweiß	63,81	36,19	4,78
Sojaflocken	5,45	94,55	4,30

100 ml Hydrolysat in Abhängigkeit von der Hydrolysedauer aufgetragen; die unteren Kurven zeigen den entsprechenden Ammoniak-N-Gehalt an.

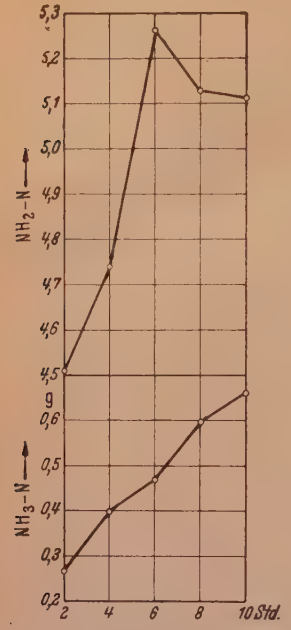


Abb. 94.
Hydrolyse von Rapspreßkuchen I.

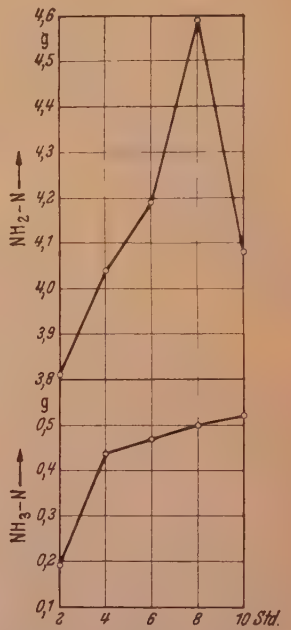


Abb. 95.
Hydrolyse von Rapspreßkuchen II.

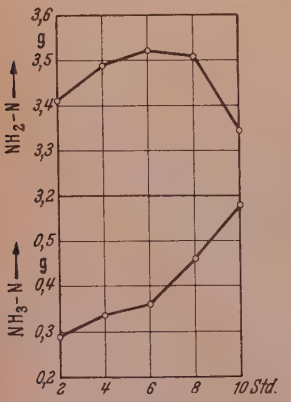


Abb. 96.
Hydrolyse von Bucheckernschrot.

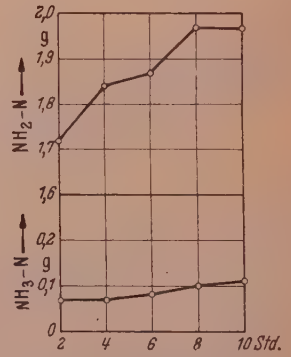
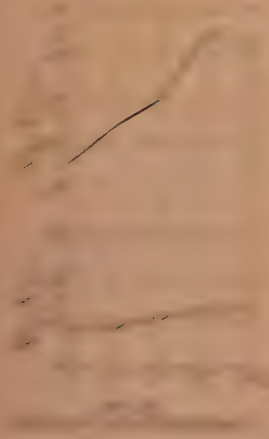
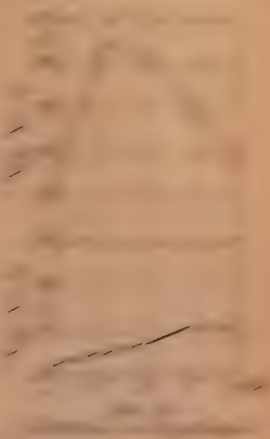


Abb. 97.
Hydrolyse von Maisschrot.

Der Amino-N-Gehalt erreicht bereits nach 6–8 Stunden seinen höchsten Wert. K. Dirr und O. v. Soden [4] sind der Auffassung, daß die Amino-N-Mengen im Hydrolysat praktisch konstant bleiben. Wie die Versuche zeigen, nehmen aber die Amino-N-Werte nach 10 Stunden wieder ab. Wie die





säuren soll besonders die Asparaginsäure instabil sein und bis zu 65% ihres N-Gehaltes als Ammoniak abgeben. K. Dirr und O. v. Soden glauben allerdings nicht, daß die verhältnismäßig große Zunahme des Ammoniak-N allein durch den Aminosäurezerfall erklärbar wird.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die Aminosäuren nach einer 10-stündigen Hydrolyse mit 25%iger Salzsäure bestimmt.

Die Auftrennung des Aminosäuregemisches in Eiweißhydrolysaten.

Die von Th. Wieland und F. Turba [5] beschriebenen Methoden zur Trennung von Aminosäuren sind für reine Aminosäuregemische ausgearbeitet worden und können nicht ohne weiteres, wie W. Diemair und A. Curtze [6] veröffentlicht haben, auf biologische Lösungen übertragen werden, da die im Hydrolysat enthaltenen Begleitsubstanzen die Adsorption der Aminosäuren stören. Als sehr erfolgreich erwies sich die Reinigung und Vortrennung der Hydrolysate über Aktivkohle, die mit H_2S aktiviert war. Diese Arbeitsweise wandte W. Koschara [7] zur präparativen Isolierung einzelner Aminosäuren aus Blutkuchenhydrolysaten an. W. Diemair und A. Curtze konnten durch Kombination der Methoden von Th. Wieland [8], W. Ko-

Tabelle 3. *Ergebnisse der Hydrolyse*[1].

Zeit Stunden	Gesamt-N	Amino-N	% vom Gesamt-N	Ammoniak-N	% vom Gesamt-N	g Rückstand aus 100 g Substanz
	g in 100 ml Hydrolysat					
			Maisschrot			
2	2,72	1,72	63,23	0,07	1,57	17,7
4	2,74	1,84	67,14	0,07	1,56	21,8
6	2,74	1,87	68,23	0,08	2,82	21,2
8	2,79	1,97	70,62	0,10	3,58	23,1
10	2,84	1,97	69,37	0,11	3,87	23,2
			Molkeneiweiß			
2	5,43	3,35	61,69	0,09	1,66	13,7
4	5,59	3,44	61,55	0,09	1,61	13,8
6	5,63	3,50	62,18	0,11	1,96	12,8
8	5,05	3,65	72,28	0,13	2,58	12,8
10	4,98	3,62	72,69	0,13	2,61	14,3
			Sojaflocken			
2	5,99	4,14	69,11	0,33	5,51	31,6
4	5,79	4,45	76,86	0,35	6,05	34,4
6	5,73	4,42	77,13	0,37	6,45	29,6
8	5,80	4,30	74,15	0,41	7,07	32,8
10	5,73	4,17	72,76	0,41	7,15	29,0

[1] Die in der Tab. 3 aufgeführten Werte für Gesamt-N, Amino-N und Ammoniak-N beziehen sich auf 100 Teile der in Lösung gegangenen Stoffe.

SCHARA [9] und F. TURBA [10] einzelne Aminosäuren in Mycelhefehydrolysaten quantitativ bestimmen. Die Brauchbarkeit des Verfahrens sollte bei den vorliegenden neuen Eiweißaustauschstoffen überprüft werden. Für Vergleichszwecke diente ein hydrolysiertes Trockencasein, dessen einzelne Aminosäuren den in der Literatur angegebenen Werten gegenübergestellt wurden. Ebenso wurde ein Molkeneiweiß auf seinen Aminosäuregehalt geprüft und vergleichsweise hierzu die VAN SLYKE-Methode herangezogen.

Arbeitsvorschrift zur Reinigung und Vortrennung der Aminosäuren über aktivierter Kohle: 50 g Aktivkohle (Carboraffin „C", Lurgi, Frankfurt a. M.) werden mit 200 ml Wasser aufgeschlämmt. Eine Lösung von 1 Tl. Ammoniak (konz.) und 3 Tln. Wasser sättigt man mit Schwefelwasserstoff, gibt 12 ml dieser Ammoniumbisulfidlösung zur Kohlesuspension und läßt diese 15 Minuten lang stehen. Nun saugt man auf einer Nutsche von 9 cm Durchmesser und 5 cm Höhe langsam ab, wäscht das Adsorbens mit 300 ml kalter 2 n Salzsäure von — 5° bis 0° C nach und sorgt dafür, daß es stets mit Flüssigkeit bedeckt ist. Da die Filtrate benötigt werden, ist es zweckmäßig, einen Filtertopf oder einen Vakuumexsiccator, der zu diesem Zwecke eingerichtet wurde, zu verwenden.

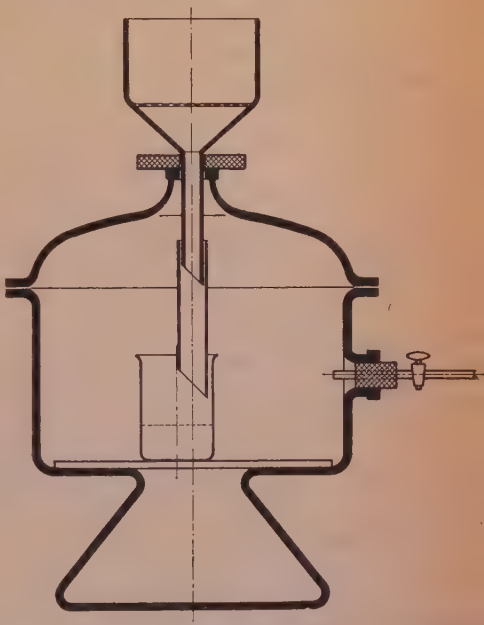


Abb. 100. Vakuumexsiccator, zum Filtrieren eingerichtet.

Das zur Untersuchung bestimmte Hydrolysat wird in einem Meßkölbchen auf ein bestimmtes Volumen (250–500 ml – siehe nachfolgende besondere Arbeitsvorschriften) gebracht und gleichzeitig auf einen Säuregehalt von 2 n HCl eingestellt. Zur Adsorption werden 50 ml dieses Hydrolysates mit einem Gehalt von nicht mehr als 15 g Trockensubstanz verwendet. Dabei wird so verfahren, daß die aus dem Meßkölbchen abpipettierte Lösung in ein ERLENMEYERkölbchen gebracht und in einer Eis-Kochsalzmischung etwa 10 Minuten abgekühlt wird. Die abgekühlte Lösung wird dann auf den Filterkuchen gegeben und diese mit eisgekühlter Salzsäure nachgewaschen. Die zuerst durchlaufenden 100 ml werden verworfen. Die Ninhydrin-Reaktion muß negativ sein[1].

Die nun anfallenden, filtrierten Lösungen werden fraktionsweise in kleinen Bechergläsern in Mengen von 40 ml aufgefangen. Nach der 8. Fraktion wird mit warmer Salzsäure (23° C) nach der 21. Fraktion mit 300 ml heißem Wasser nachgewaschen. Hierauf folgt eine Behandlung des Rückstandes mit 200 ml Aceton-Wasser-Gemisch (1:1) und anschließend eine Behandlung mit einem Gemisch von Wasser, Aceton, Ammoniak (5:4:1).

[1] Fällt die Ninhydrinreaktion positiv aus, dann ist der Filterkuchen inhomogen und unbrauchbar.

Es wurden zur Isolierung der verschiedenen Aminosäuren die einzelnen Fraktionen im Vakuum zur Sirupdicke eingedampft, wobei die Aminosäuren dann als Chlorhydrate vorlagen.

Die *Auftrennung* der einzelnen Fraktionen geschah nach folgendem Schema:

Fraktion	1–7	2 n HCl (—5° bis 0°C)
Fraktion	8–16	23°C warme Salzsäure
Fraktion	17–22	heißes Wasser
Fraktion	23	200 ml Aceton-Wasser
Fraktion	24	300 ml Wasser-Aceton-Ammoniak.

Nach einer so weitgehenden Auftrennung war es dann möglich, die sauren Aminosäuren nach den Angaben von Th. Wieland durch Adsorption an Aluminiumoxyd (Brockmann) abzutrennen. Für die Isolierung der Hexonbasen erwies sich die Methode von F. Turba durch Adsorption an *Floridin XXF/„extra“* und *Filtrol-Neutrol* als sehr geeignet.

Die Aminosäuren des Caseins (Merck).

Die sauren Aminosäuren.

Tabelle 4. *Zusammensetzung des Caseins.*

	g in 100 g
Wassergehalt	9,45
Trockensubstanz	90,55
Gesamt-N	13,80
Rein-Casein (N × 6,45)	89,00

Arbeitsgang: 100 g Trockencasein werden mit 500 ml 25%iger Salzsäure 10 Stunden lang hydrolysiert. Der Rückstand wird abfiltriert, mit heißem Wasser gut ausgewaschen und bei 105° C getrocknet. Das Filtrat wird im Vakuum nach wiederholter Behandlung mit Wasser zwecks Entfernung der Salzsäure zur Syrupdicke eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgelöst, mit Salzsäure angesäuert (Säuregrad 2 n HCl) und in einem Meßkolben auf 300 ml aufgefüllt.

Tabelle 5. *10stündige Hydrolyse des Caseins.*

	g in 100 g
Rückstand der Hydrolyse	2,24
Gesamt-N	0,80
ber. auf 100 g Einwaage	0,02
Im *Hydrolysat* sind enthalten:	
Gesamt-N, ber. auf 100 g Einwaage	13,65
Amino-N, ber. auf 100 g Einwaage	9,75
Ammoniak-N, ber. auf 100 g Einwaage	1,37
Amino-N, % vom Gesamt-N	71,44
Ammoniak-N, % vom Gesamt-N	10,03

Vom Hydrolysat wurden 40 ml, wie auf Seite 571 beschrieben, an Kohle adsorbiert. Nach der *Auftrennung* zur *Bestimmung* der Aminosäuren wurden folgende Fraktionen vereinigt:

Fraktionen 1–4
Fraktionen 5–8
Fraktionen 9–18

Zur Bestimmung des Amino-N nach VAN SLYKE ist folgendes zu bemerken: Das Reaktionsgefäß wurde mechanisch mit einem Motor stets gleicher Umdrehungszahl genau 5 Minuten lang (Stoppuhr) geschüttelt. Das Einhalten dieser Bedingung ist zur Erlangung reproduzierbarer Werte unbedingt notwendig. Nur bei Anwesenheit von *Lysin* muß ½ Stunde lang geschüttelt werden. Die Natriumnitritlösung muß immer frisch zubereitet werden, da sich der Blindwert der Lösung beim Stehenlassen stark ändert. Auch ist es vorteilhaft, die Analysenlösungen so zu bemessen, daß die zu erwartenden Stickstoffvolumina den Blindwert wesentlich übersteigen. Andernfalls führen kleine Ungenauigkeiten beim Ablesen zu sehr großen Fehlern.

Arbeitsgang, Fraktion 1–4: Die vereinigten Fraktionen werden im Vakuum eingedampft. Der Rückstand, der aus einem hellbraunen Sirup besteht, der mit einzelnen Krystallen durchsetzt ist, wird in Wasser gelöst und auf 100 ml im Meßkölbchen aufgefüllt. Die Lösung ist schwach gelb gefärbt und klar. In 5 ml Lösung wird der Amino-N nach VAN SLYKE bestimmt. Zur Adsorption der sauren Aminosäuren geht man folgendermaßen vor: 10 g Aluminiumoxyd (Brockmann) werden mit 30 ml n Salzsäure aufgeschlämmt. Die Salzsäure wird nach dem Absitzenlassen des Aluminiumoxyds abgegossen und der Rückstand dreimal mit je 100 ml Wasser nachgewaschen. Dann wird das Aluminiumoxyd mit etwas Wasser in die Adsorptionsröhre (Höhe 20 cm, Durchmesser 1 cm) gebracht.

10 ml der Fraktionslösung werden vorsichtig auf die Säule aufgegossen (nicht saugen!). Dann wird langsam abgesaugt und mit etwa 50 ml Wasser nachgewaschen. Die Ninhydrinreaktion im Filtrat muß negativ sein. Hierauf wird das im Vakuum eingeengte Filtrat im Meßkölbchen auf 50 ml aufgefüllt und der Amino-N in 5 ml bestimmt.

Die Adsorptionsschicht wird mit 50 ml 0,5 n Natronlauge behandelt, das Eluat mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und die Lösung im Meßkölbchen auf 50 ml aufgefüllt; in 10 ml der Lösung wird der Amino-N bestimmt.

Arbeitsgang, Fraktion 5–8: Die vereinigten Fraktionen werden im Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Als Rückstand verbleibt ein schwach gelb gefärbter sirupöser Krystallbrei. Er wird in Wasser gelöst, im Meßkölbchen auf 100 ml aufgefüllt und der Gesamt-Amino-N bestimmt. Ein aliquoter Teil wird, wie bei Fraktion 1–4 beschrieben, an Aluminiumoxyd adsorbiert. Nach der Elution in bekannter Weise wird der Amino-N im Filtrat und im Eluat ermittelt.

Arbeitsgang, Fraktion 9–18: Die vereinigten Fraktionen werden im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand besteht aus einem gelbbraunen Sirup, er wird in Wasser gelöst und im Meßkölbchen auf 100 ml aufgefüllt. Allgemein bemißt man die zu adsorbierende Flüssigkeitsmenge nach dem Gesamt-Amino-N-Gehalt der Stammlösungen; da der Gesamt-Amino-N-Gehalt gering war, wurden zur Adsorption 20 ml Fraktionslösung verwendet.

Die weitere Untersuchung erfolgte in bekannter Weise wie bei den Fraktionen 1–4 und 5–8.

Die Werte sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6. *Gehalt des Caseins an sauren Aminosäuren, g in 100 ml Lösung.*

Fraktion	Gesamt-Amino-N	Amino-N-Filtrat	Amino-N-Eluat
1–4	0,391	0,242	0,141
5–8	0,402	0,316	0,082
9–18	0,294	0,288	0,008
		insgesamt:	0,231

Die sauren Aminosäuren setzen sich im wesentlichen aus *Asparagin-* und *Glutaminsäure* zusammen. Der N-Gehalt der Asparaginsäure beträgt 9,49%, derjenige der Glutaminsäure 10,49%. Um den Gehalt an Asparagin- bzw. Glutaminsäure zu berechnen, sind die gefundenen N-Werte mit 10,49 bzw. 9,49 zu multiplizieren. Für saure Aminosäuren allgemein gilt der Mittelwert 10,00.

40 ml Hydrolysat, die für die Adsorption verwendet werden, entsprechen 13,3 g Einwaage an Casein = 11,9 g Rein-Casein.

$$\text{Daraus errechnen sich } \frac{0{,}231 \cdot 10{,}0 \cdot 100}{11{,}9} =$$

19,4 g saure Aminosäuren in 100 g Reincasein.

Wie die Tabelle 6 zeigt, stimmt die Summe der Amino-N-Werte des Filtrats und Eluats mit dem Gesamt-Amino-N gut überein. Zeigen sich hier größere Differenzen, so sind bei der Amino-N-Bestimmung Fehler unterlaufen, wie sie durch Undichtigkeiten der Apparatur oder den Verbrauch der Permanganatlösung durch Adsorption des Stickoxyds verursacht werden können.

Die basischen Aminosäuren.

Die Auftrennung der *basischen* Aminosäuren geschieht ähnlich wie diejenige der sauren. Wie bereits erwähnt, befindet sich das Lysin in den ersten Fraktionen, das *Histidin* und *Arginin* in den folgenden. Die Anwesenheit des *Arginins* kann gut durch die Sakaguchi-Reaktion erkannt werden.

Arbeitsgang, Fraktion 1–4: 12 g *Floridin* XXF „extra" werden mit 50 ml Wasser aufgeschlämmt und auf eine Glasfilternutsche 17 G 3 Schott gebracht. 5 ml der für die Bestimmung der sauren Aminosäuren hergestellten Lösung werden mit Natronlauge neutralisiert und auf die Säule gebracht, die mit etwa 130 ml Wasser nachgewaschen wird. (Ninhydrin-Reaktion negativ). Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt, in einem Meßkölbchen auf 50 ml aufgefüllt und in bekannter Weise darin Amino-N bestimmt.

Das *Lysin* wird mit 50 ml einer Pyridin-Schwefelsäure-Lösung (500 ml n Schwefelsäure, 100 ml Pyridin, 400 ml Wasser) aus der Säule herausgelöst, im Vakuum das Eluat eingeengt, auf 50 ml aufgefüllt und der Amino-N in einem aliquoten Teil bestimmt.

Falls Störungen auftreten, ist es notwendig, die Schwefelsäure mit Bariumcarbonat zu fällen und das Pyridin durch mehrmaliges Einengen im Vakuum und Wiederaufnehmen mit Wasser weitgehend zu entfernen.

Arbeitsgang, Fraktion 5–8: 5 ml der Fraktions-Stammlösung werden an 12 g Floridin adsorbiert. Die weitere Aufarbeitung und Analyse ist wie bei Fraktion 1–4.

Arbeitsgang, Fraktion 9–18: Zuerst wird eine SAKAGUCHI-Reaktion ausgeführt. Dann werden 10 ml der neutralisierten Lösung an 12 g Floridin adsorbiert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt und im Meßkölbchen auf 50 ml aufgefüllt. Nach der Bestimmung des Amino-N werden 25 ml des Filtrates an 12 g Filtrol-Neutrol auf einer Glasfrittennutsche zur Abtrennung des Histidins adsorbiert. Die Säule wird mit 130 ml Wasser nachgewaschen (Ninhydrin-Reaktion negativ). Dieses Filtrat wird im Vakuum eingeengt, auf 50 ml im Meßkölbchen aufgefüllt und darin der Amino-N bestimmt.

Die Säule wird mit 50 ml Pyridin-Schwefelsäure behandelt und im Eluat nach dem Einengen und Auffüllen der Amino-N ermittelt.

Die oben angeführte SAKAGUCHI-Reaktion fiel negativ aus; das besagt, daß in der Fraktion 9–18 kein *Arginin* vorhanden ist.

Arbeitsgang, Fraktion 19–23: Die vereinigten Fraktionen werden im Vakuum eingeengt. Der Rückstand, ein goldgelber Sirup, wird in Wasser gelöst und im Meßkölbchen auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösung zeigt eine starke SAKAGUCHI-Reaktion. Nach der Bestimmung des Gesamt-Amino-N werden 20 ml der neutralisierten Fraktionslösung an 12 g Floridin adsorbiert. Die Säule wird mit Wasser ausgewaschen und mit Pyridin-Schwefelsäure behandelt. Eluat und Filtrat werden im Meßkölbchen auf 50 ml aufgefüllt; in aliquoten Teilen wird der Amino-N bestimmt. 25 ml des Filtrats werden an 10 g Filtrol-Neutrol adsorbiert, um noch vorhandenes Histidin zu isolieren. Die weitere Arbeitsweise entspricht derjenigen bei Fraktion 9–18.

Es erfolgte keine Adsorption an Filtrol-Neutrol, womit die Abwesenheit von Histidin in dieser Fraktion erwiesen ist.

Arbeitsgang, Fraktion 24: Die Fraktion wird im Vakuum eingedampft. Der Rückstand, ein dunkelbrauner Sirup, wird in Wasser gelöst und im Meßkölbchen auf 100 ml aufgefüllt. Wenn die SAKAGUCHI-Reaktion positiv ausfällt, werden 20 ml der Lösung an 12 g Floridin zur Abtrennung des Arginins adsorbiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei den übrigen Fraktionen.

Die Fraktion 24 soll vor allem *Phenylalanin* und *Tyrosin* enthalten. Oft finden sich hier aber auch noch Reste des *Arginins*, was an der positiven SAKAGUCHI-Reaktion leicht zu erkennen ist. Da die Trennung Heißwasser, Aceton-Wasser und Aceton-Wasser-Ammoniak schwierig ist, treten hier leicht Verschiebungen in den Zonen ein.

Im übrigen ist der Fraktion 24 keine zu große Bedeutung beizulegen, da vermutlich durch das Aceton wieder andere, stark gefärbte Substanzen aus dem Filterkuchen herausgelöst werden, die die Bestimmung stören und die Zuverlässigkeit der Ergebnisse in Frage stellen.

Die im Arbeitsgang erhaltenen Werte sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Zur Berechnung des Gehaltes an den einzelnen Aminosäuren sind die ermittelten Amino-N-Werte der betreffenden Fraktionen mit den Faktoren für die einzelnen Aminosäuren zu multiplizieren.

Tabelle 7. *Gehalt des Caseins an basischen Aminosäuren, g in 100 ml Lösung.*

Fraktion	Gesamt-Amino-N	Amino-N-Filtrat Floridin	Amino-N-Eluat Floridin	Amino-N-Filtrat Filtrol-Neutrol	Amino-N-Eluat Filtrol-Neutrol
1–4	0,391	0,243	0,144	—	—
5–8	0,402	0,356	0,048	—	—
9–18 . . .	0,294	0,294	—	0,251	0,043
19–23 . . .	0,172	0,143	0,026	0,143	—
24	0,062	0,034	0,024	—	—

Der gesamte *Lysin-N* wird durch die salpetrige Säure bei der volumetrischen Bestimmung nach VAN SLYKE in Freiheit gesetzt. Das Molekulargewicht des Lysins beträgt 146,1; da im Molekül 2 N-Atome sind, ist der N-Gehalt $\frac{2 \cdot 14 \cdot 100}{146{,}1} = 19{,}17\%$. Folglich ist der gefundene N-Wert mit $\frac{19{,}17}{100} = 5{,}21$ zu multiplizieren.

Das *Histidin* gibt nur ein Drittel seines Gesamt-N ab. Das Molekulargewicht ist 155,1. Im Molekül sind 3 N-Atome enthalten. Somit ist der N-Gehalt $\frac{3 \cdot 14 \cdot 100}{155{,}1} = 27{,}11\%$. Der gefundene N-Wert muß also mit $\frac{100 \cdot 3}{27{,}11} = 11{,}07$ multipliziert werden.

Vom *Arginin-N* wird nur ein Viertel des Gesamt-N erfaßt. Das Molekulargewicht ist 174,1. Im Molekül sind 4 N-Atome enthalten. Somit ist der N-Gehalt $\frac{4 \cdot 14 \cdot 100}{174{,}1} = 32{,}18\%$. Der gefundene N-Wert muß also mit $\frac{100 \cdot 4}{32{,}18} = 12{,}42$ multipliziert werden.

Berechnung des *Lysins:* (Faktor 5,21)

Fraktion	Amino-N-Eluat Floridin
2–4	0,144
5–8	0,048
insgesamt:	0,192

$$\frac{0{,}192 \cdot 5{,}21 \cdot 100}{11{,}9} =$$

8,3 g Lysin in 100 g Rein-Casein.

Berechnung des *Histidins:* (Faktor 11,07)

Fraktion	Amino-N-Eluat Filtrol-Neutrol
9–18	0,043

$$\frac{0{,}043 \cdot 11{,}07 \cdot 100}{11{,}9} =$$

4,0 g Histidin in 100 g Rein-Casein.

Berechnung des *Arginins:*
(Faktor 12,42)

Fraktion	Amino-N-Eluat Floridin
19–23	0,026
24	0,024
insgesamt:	0,050

$$\frac{0{,}050 \cdot 12{,}42 \cdot 100}{11{,}9} =$$

5,2 g Arginin in 100 g Rein-Casein.

Die Summe der Amino-N-Werte der einzelnen Fraktionsstammlösungen soll mit dem Gesamt-Amino-N des Hydrolysates übereinstimmen.

Die einzelnen Fraktionslösungen enthalten:

	g in 100 ml
Fraktion 1–4	0,391
Fraktion 5–8	0,402
Fraktion 9–18	0,294
Fraktion 19–23	0,172
Fraktion 24	0,062
insgesamt:	1,321

Der Gesamt-Amino-N des Hydrolysates beträgt 9,75 g in 100 g. In 40 ml des Hydrolysates sind also $\frac{9{,}75}{7{,}5} = 1{,}300$ g enthalten.

Unter Berücksichtigung der bereits beschriebenen experimentell bedingten Fehler stimmt die Summe der in Einzelbestimmungen ermittelten Werte mit dem Gesamt-NH_2-Gehalt gut überein. Zum Vergleich seien in nachfolgender Übersicht (Tab. 8) die im Schrifttum für Casein angegebenen Aminosäuregehalte aufgeführt.

Tabelle 8. *Aminosäuregehalte des Caseins.*

Autor	saure Aminosäuren*	Arginin	Histidin	Lysin
	g in 100 g			
Grimmer [11]	12,0	4,8	2,6	5,8
Lehnartz [12]	25,9	4,8	2,5	6,2
Kestner [13]	17,0	3,8	3,8	8,4
Eigene Werte	19,4	5,2	4,0	8,3

* Glutamin + Asparaginsäure.

Wie aus der Tabelle 8 ersichtlich ist, schwanken die im Schrifttum aufgeführten Werte beträchtlich. Das mag zum Teil darauf beruhen, daß auch die Zusammensetzung des Caseins großen Schwankungen unterworfen ist, die durch die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials und durch den Aufarbeitungsgang bedingt sind, vor allem aber durch die Unterschiede in der

Zusammensetzung der Milch, die bekanntlich von klimatischen Bedingungen, von der Rasse, Züchtung, Lactation, Fütterung usw. abhängig ist. Hingegen sind die Differenzen bedingt durch die prinzipiellen Unterschiede der Analysenmethoden und ihre Fehler.

Mit diesem in der Hand eines gewissenhaften Analytikers einfachen Verfahren erfolgte die quantitative Bestimmung der Aminosäuren im Molken-, Raps-[1], Bucheckern- und Maiseiweiß. Vergleichsweise wurden die Aminosäuren des Molkeneiweißes auch nach der van Slyke-Methode ermittelt, deren Ergebnis aus der nachfolgenden Übersicht hervorgeht.

Tabelle 9. *Ergebnisse der van Slyke-Analyse von Molkeneiweiß.*

	g in 100 g	% vom Ges.-N
Humin-N	0,140	2,66
Ammoniak-N	0,341	6,48
Gesamt-N der Basen	1,702	32,35
Amino-N der Basen	0,968	18,14
Nicht-Amino-N der Basen	0,734	13,95
Arginin-N	0,642	11,13
Histidin-N	0,378	7,19
Lysin-N	0,604	11,48
Cystin-N	0,056	1,06
Gesamt-N des Basenfiltrates	3,021	57,42
Amino-N des Basenfiltrates	2,792	53,08
Nicht-Amino-N des Basenfiltrates	0,229	4,35

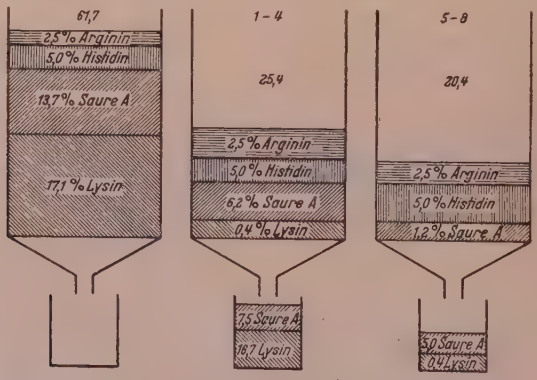


Abb. 101. Vortrennung des Hydrolysates über Aktivkohle.

[1] Die Gewinnung eines Eiweißpräparates aus Rapspreßkuchen kann auf zweierlei Arten geschehen; einmal wird das durch Behandeln des Preßkuchens mit Wasser bei mäßiger Temperatur in Lösung gegangene Eiweiß durch Hitze ausgeschieden. Es fällt hier, bei geringer Ausbeute, ein sehr reines, stickstoffreiches Präparat an. Beim anderen Verfahren handelt es sich im wesentlichen um die mechanische Entfernung der Samenschale, so daß das verbliebene Produkt noch alle übrigen Zellbestandteile (Cellulose, Hemicellulose, Rohfasersubstanz usw.) enthält. Diese Eiweißpräparate

Es folgen, übersichtlich zusammengestellt, die gefundenen Aminosäuregehalte sowie eine schematische Darstellung des Auftrennungsganges am Beispiel Rapseiweiß. Die Abb. 101 und 102 zeigen die Vortrennung über Aktivkohle. Auf der ersten Säule der Abb. 101 ist die Verteilung der Aminosäuren

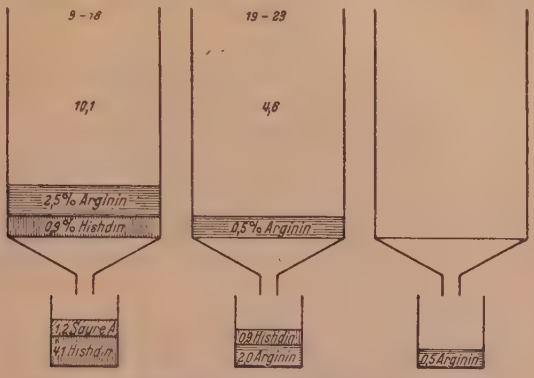


Abb. 102. Vortrennung des Hydrolysates über Aktivkohle.

vor Beginn der Elution ersichtlich; die folgenden Säulen zeigen die Verteilung nach der 4., 8., 18., 23. und 24. Fraktion. Die Zahlen bedeuten den Prozentgehalt Amino-N der einzelnen Aminosäuren vom Gesamt-Amino-N. Die oberen nicht benannten Zahlen geben die Mengen Amino-N an, die von

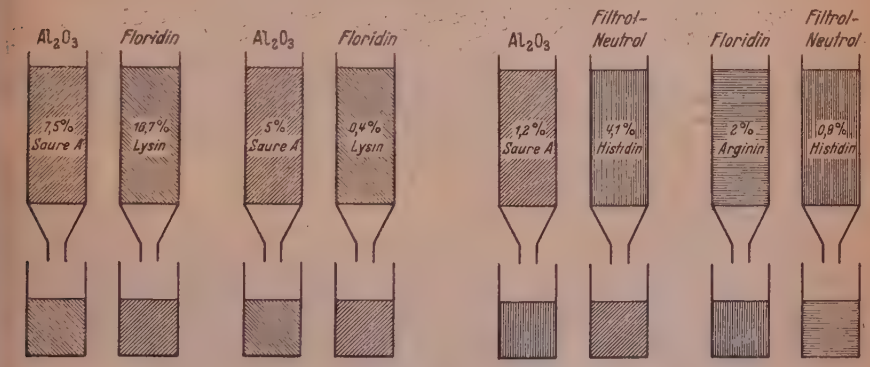


Abb. 103. Abb. 104.

Auftrennung des Hydrolysates über die speziellen Adsorbentien.

unbekannten, nicht analysierten Aminosäuren herrühren. Die Abb. 103 bis 105 zeigen die weitere Auftrennung der vereinigten Fraktionen über die entsprechenden Adsorbentien: Aluminiumoxyd, Floridin XXF „extra", Filtrol-Neutrol. (Tab. 10.)

fallen nach dem Abtrennen in Form quarkähnlicher Substanzen von gelblichgrüner Farbe an, die getrocknet ein graugrünes Pulver mit ziemlich indifferentem Geschmack liefern.

Tabelle 10. *Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.*

Ausgangsmaterial	Gesamt-Protein (N×6,25)	Gesamt-N	Humin-N	Ammoniak-N	Saure Aminosäuren	Lysin	Arginin	Histidin	Tryptophan	Organisch gebundener Schwefel
	g in 100 g Trockensubstanz									
Casein	95,23	15,24	0,02	1,37	19,40	8,30	5,20	4,00	2,12	0,76
Molkeneiweiß	83,70	13,93	0,03	0,22	7,80	8,70	5,60	2,60	1,63	1,64
Hefe	41,69	6,67	0,35	0,55	6,50	3,30	1,90	0,60	1,10	0,40
Rapsschrot	27,63	4,42	0,37	0,25	4,00	2,70	0,90	1,60	0,75	1,37
Bucheckernschrot	33,57	5,37	0,24	0,32	4,60	3,40	1,40	0,60	0,45	0,52
Maisschrot	17,25	2,76	0,22	0,10	2,10	1,60	0,90	0,40	0,16	0,32

Bestimmung des Tryptophans in den verschiedenen Eiweißstoffen.

Neben den genannten Aminosäuren wurde in dem untersuchten Ausgangsmaterial auch noch das *Tryptophan* bestimmt. Nach W. C. Rose [14] gehört das Tryptophan zu den unentbehrlichen Aminosäuren. Über seine spezielle Wirkungsweise im Organismus herrscht noch keine Klarheit. So bestreitet z. B. M. C. Kik [15] seine Wirkung auf das Wachstum, während diese von W. G. Gordon [16] festgestellt wurde. Allgemein wird aber anerkannt, daß das Tryptophan zur Aufrechterhaltung eines N-Gleichgewichtes im menschlichen Körper notwendig ist, wie aus Arbeiten von P. A. Wolf und R. C. Corley [17] und von H. S. Burrougs und H. H. Mitschell [18] hervorgeht.

Das Tryptophan wird bei der Säurehydrolyse weitgehend zerstört. Deshalb wurde es nach der Methode von H. Roth und P. Schuster [19] im Ausgangsmaterial bestimmt. Bei diesem Analysenverfahren wird die Xanthoproteinreaktion colorimetrisch ausgewertet.

Abb. 105. Auftrennung des Hydrolysates über die speziellen Absorbentien.

H. Roth und Ph. Schuster haben nach dieser Methode in Trockengemüsen das Tryptophan bestimmt. Nach den Angaben der Autoren ist das Verfahren aber auch für andere Proteine mit entsprechend weniger Substanz geeignet.

Arbeitsgang: 0,5 g der einzelnen Substanzen (von Molkeneiweiß 1 g) werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen (50 ml) in 9 ml Wasser suspendiert. Zu dieser Aufschlämmung läßt man unter vorsichtigem Schütteln 40 ml eines Gemisches aus 100 ml 70%iger H_2SO_4 (reinst) und 60 ml 25%iger HNO_3 (reinst) aus einer Bürette zu-

fließen. Man läßt 10 Minuten lang bei Zimmertemperatur stehen, dann setzt man die Lösung 1 Stunde lang auf ein siedendes Wasserbad und schwenkt von Zeit zu Zeit um. Nach dem Abkühlen wird durch ein befeuchtetes Blaubandfilter (Schleicher und Schüll Nr. 589[3]) in ein Meßkölbchen von 50 ml filtriert und mit 70%iger H_2SO_4 solange nachgewaschen, bis die Flüssigkeit bei der Marke steht. In einem Teil der Lösung wird in einem PULFRICH-Stufenphotometer unter Benutzung des Filters S 43 und der 3 cm Küvette die Extinktion gemessen.

Zur Berechnung des Tryptophans benutzt man die Eichkurve (Abb. 106). Für diese Arbeitsbedingungen ergibt sich die Menge Tryptophan (Abszisse) aus der an der Photometertrommel abgelesenen Extinktion (Ordinate). In Tabelle 11 sind die gefundenen Werte zusammengestellt.

Tabelle 11. *Tryptophan-Gehalt der verschiedenen Eiweißstoffe.*

Ausgangsmaterial	g in 100 g Trockensubstanz
Molkeneiweiß	1,63
Rapsschrot	0,75
Bucheckernschrot	0,45
Maisschrot	0,16

Bestimmung des organisch gebundenen Schwefels.

Außer den genannten Aminosäuren sind die schwefelhaltigen (Cystein, Cystin, Methionin) für den biologischen Wert eines Eiweißstoffes von großer Bedeutung. Über die Funktion des *Cystins* im Körper ist noch wenig bekannt. Sehr wahrscheinlich spielt das Redoxsystem Cystin-Cystein bei den Atmungsvorgängen im Gewebe eine wesentliche Rolle. J. DOBBERSTEIN [20] hat bei cystinfrei ernährten Ratten neben anderen Organveränderungen eine ganz spezifische Form des Leberzerfalls festgestellt. C. E. SKINNER [21] und Mitarbeiter konnten den Einfluß des Cystins auf das Wachstum von Ratten, die mit Schimmelpilzeiweiß gefüttert wurden, zeigen. K. DIRR und O. v. SODEN haben vorgeschlagen, cystinarme, besonders pflanzliche Proteine durch Zulage von Cystin aufzuwerten. So konnten in eingehenden Fütterungsversuchen an Ratten H. FINK und A. HOCK [22] zeigen, daß das Hefeeiweis nach Zugabe von 2% Cystin in seinem biologischen Wert dem Milcheiweiß gleichkommt.

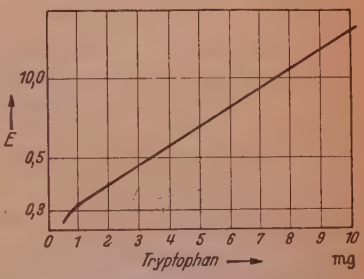


Abb. 106. Eichkurve des Tryptophan-Nitrierungsproduktes nach 60 Min. langem Erhitzen bei 100° C.

Um einen ungefähren Überblick über den Cystingehalt der untersuchten Stoffe zu gewinnen, wurde der organisch gebundene Schwefel bestimmt. Der organisch gebundene Schwefel ist der Gesamt-S-Gehalt abzüglich dem Sulfat-S-Gehalt.

Arbeitsgang: 1 g Substanz wird mit 20 g KOH und 4 g KNO_3 nach Zugabe von etwas Wasser geschmolzen. Die klare und farblose Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen und die Lösung durch ein Faltenfilter filtriert. Dann wird mit 50 ml 25%iger HCl angesäuert und in der Siedehitze mit $BaCl_2$ gefällt. Man filtriert durch ein quantitatives Filter und verascht im Platintiegel.

Zur Bestimmung des Sulfatschwefels werden 5 g Substanz mit 50 ml 5%iger HCl bei Zimmertemperatur ausgezogen. Der Filterrückstand wird ausgewaschen und das Filtrat, wie oben beschrieben, mit $BaCl_2$ in der Hitze gefällt.

Die Ergebnisse der Schwefelbestimmung sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12. *Schwefelgehalt der verschiedenen Eiweißstoffe.*

Ausgangsmaterial	Gesamt-S	SO_4-S	organ. geb. Schwefel
	g in 100 g Trockensubstanz		
Molkeneiweiß	1,76	0,12	1,64
Rapsschrot	1,74	0,37	1,37
Bucheckernschrot	0,78	0,26	0,52
Maisschrot	0,39	0,07	0,32

Der organisch gebundene Schwefel ist zwar nicht dem Cystinschwefel gleichzusetzen, denn die untersuchten Materialien enthalten außer Cystin auch noch andere Stoffe mit Schwefel in organischer Bindung. So ist z. B. der hohe Schwefelgehalt des Rapspreßkuchens zu einem wesentlichen Teil den Senfölglucosiden zuzuschreiben, die bei der Aufarbeitung unter Bildung von H_2S zerfallen.

Zusammenfassung.

Zur quantitativen Bestimmung von Aminosäuregemischen ist die Auftrennung mit aktivierter Kohle (Carboraffin C) und nachfolgender Adsorption an Floridin XXF „extra" und Filtrol-Neutrol sehr gut geeignet. Betrachtet man die an Hand dieses Verfahrens erhaltenen Ergebnisse, so zeigt das Molkeneiweiß im Vergleich zum Casein einen geringen Gehalt an sauren Aminosäuren und Histidin.

Die Eiweißstoffe von Raps und Bucheckern fallen als pflanzliche Proteine stark gegen das Casein ab und zeigen eine ähnliche Zusammensetzung wie das Eiweiß der Nährhefe. Der Gehalt des Maisschrotes an biologisch wertvollen Aminosäuren ist gering.

Schrifttum.

[1] Fink, H. u. A. Hock: Z. Naturforsch. **2 b**, 187, 203 (1947); Fink, H.: Die Milchwissenschaft **1** (1947). – [2] Turba, F.: Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1829 (1941); Wieland, Th.: Naturwiss. **30**, 374–76 (1942); Die Chemie **56**, 213 (1943); Z. physiol. Chem. **273**, 24 (1943); Wieland, Th. u. L. Wirth: Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 823 (1943).; Schramm, G. u. J. Primosigh: Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 373 (1943); Koschara, W.: Z. physiol. Chem. **280**, 55 (1944). – [3] van Slyke, D. D.: J. biol.

Chem. **9**, 185 (1911). – [3a] Denis, W.: J. biol. Chem. **8**, 365 (1910). – [4] Dirr, K. u. O. v. Soden: Biochem. Z. **309**, 329 (1941). – [5] Wieland, Th.: l. c. Nr. 2; Wieland, Th. u. L. Wirth: l. c. Nr. 2; Turba, F. u. M. Richter: Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 340 (1942). – [6] Diemair, W. u. A. Curtze: Z. Lebensm.-Unters. u. Forsch. – [7] Koschara, W.: l. c. Nr. 2. – [8] Wieland, Th.: l. c. Nr. 2. – [9] Koschara, W.: l. c. Nr. 2. – [10] Turba, F.: l. c. Nr. 2. – [11] Grimmer, W.: Lehrbuch der Chemie und Physiologie der Milch. P. Parey, Berlin 1926. – [12] Lehnartz, E.: Einführung in die chemische Physiologie, J. Springer, Berlin 1942. – [13] Kestner, O.: Chemie der Eiweißkörper. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1925. – [14] Rose, W. C.: Science **86**, 298 (1937). – [15] Kik, M. C.: Cereal Chem. **17**, 473 (1940). – [16] Gordon, W. G.: J. biol. Chem. **129**, 309 (1939). – [17] Wolf, P. A. u. R. C. Corley: Am. J. Physiolog. **127**, 589 (1939). – [18] Burrougs, E. W., H. S. Burrougs u. H. H. Mitschell: J. Nutrit **19**, 363 (1940). – [19] Roth, H. u. Ph. Schuster: Angew. Chem. **52**, 149 (1939). – [20] Dobberstein, J. u. A. Hock: Z. physiol. Chem. **28**, 21 (1944). – [21] Skinner, C. E. u. A. E. Müller: Zbl. Bakteriol. Parasitenkunde **91**, 488 (1941). – [22] Fink, H. u. A. Hock: Z. physiol. Chem. **278**, 136 (1942); **279**, 187 (1943).

Namen- und Sachverzeichnis

zum 128. Band.

Namenverzeichnis.

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung.)

Abresch, K. siehe Kempf, H.
Adickes, F. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Adickes, F. und Du Mont, H. L. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Aehnelt, W. R. Entfärbungs- und Klärmittel. In B. Rassow, Technische Fortschrittsberichte Bd. 48, 94 [L].
Agladze, R. I. und Hofman, N. T. Nickeltitration mit Dimethylglyoximlösung 353.
Aho, V. siehe Tomula, E. S.
Ahrens, R. Potentiometrische Bestimmung des Kobalts mit Kalium-Eisen (III)-cyanid in Erzen 343.
Aitkenhead, W. C. und Middleton, A. R. Bestimmung von Germanium 443.
Alexander, O. R., Godar, E. M. und Linde, N. J. Colorimetrische Nickelbestimmung 358.
Alford, E. D. siehe Palmes, E. D.
Alimarin, I. P. und Mitarb. Bestimmung von Germanium 443 ff.
Ammann, E. siehe Oberhoffer, P.
Andrews, L. Eisen(III)-rhodanidkomplex 306.
D'Ans, J. und Lax, Ellen, Taschenbuch für Chemiker und Physiker 81 [L].
Arhimo, A. A. Bestimmung von Asparaginsäure 206.
Arhimo, Evi, siehe Suomalainen, H.
Arsem, Katherine Brooks, siehe van Dervoort, Grace.
Ashley, S. E. siehe Murray, W. M.
Askew, H. O. siehe Kidson, E. B.

Babko, A. K. und Korotun, M. V. Nickeltitration mit Dimethylglyoximlösung 353.
Babson, E. K. und Johnson, W. W. Analysenmethode für Manganbronze 341.
Balarew, D. Zurückhalten von Wasser durch Bariumsulfat 222.
Bárány, F. siehe Willstaedt, H.
Bardenheuer, P. und Dickens, P. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
Baroni, E. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L]. Siehe auch Breitenbach, J. W.
Baudisch, O. Darstellung von o-Nitrosophenol und seiner Homologen 517.
Baudisch, O. und Karzeff, N. o-Nitrosoverbindungen zur analytischen Bestimmung von Metallspuren 517.
Baudisch, O. und Rothschild, N. o-Nitrosoverbindungen zur Bestimmung von Metallspuren 517.
Bayliss, N. S. und Pickering, R. W. Trennung des Kobalts von anderen Metallen durch Extraktion des Kobaltrhodanidkomplexes 347.
Bénard, I. siehe Léontovich, N.
Bencze, B. Die photometrische Bestimmung des Eisens mit o-Phenanthrolin 179 [Or].
Benedicks, C. siehe Treje, R.
Benedict, W. L. siehe Morrell, J. C.
Berezický, S. siehe Heyrovský, J.
Berg, R. und Fahrenkamp, E. S. Potentiometrische Mikrotitration von Thallium 460.
Bergeim, O. siehe Kirch, E. R.
Berhang, B. siehe Skapski, A.
Berthmann, A. siehe Naoúm, Ph.
Bertoldi, S. siehe Foglino, N.
Beshgetoor, A. W. siehe Stenger, V. A.
De Beule, P. Zusammensetzung von Rohtrinitrotoluol 24.
Beythien, A. Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker, 4. Aufl. 92 [L].
Bihet, O. L. und Willems, F. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.

Bisanz, R. und Kroupa, E. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 511.
Blagonrawowa, A. A. siehe Pamfilow, A. W.
Block, E., Gad, G. und Krüger, B. Nickeltitration mit Dimethylglyoximlösung 353.
Bochkor, A. Vergiftungen mit Thallium 466.
Bode, H. siehe Geilmann, W.
Bögemann, M. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Böttger, W. Beiträge zu gravimetrischen und elektroanalytischen Bestimmungen (Nachlese) 421 [Or].
Bogatski, W. D., Dsjubanna, L. Ja. und Kossaja, R. Nickeltitration mit Dimethylglyoximlösung 353.
Bogatzki, G. Colorimetrische Kobaltbestimmung mit Kaliumeisen(III)-cyanid in Werkzeugstählen und Schnellarbeitsstählen 349.
Bonsignore, A. siehe Martini, E.
Borchers, W. siehe Schwaibold, I.
Bošnjaković, Fr. Technische Thermodynamik. Erster Teil, 2. Aufl. 94 [L].
Bougault, J. und Mouchel-La Fasse, Einwirkung von Bisulfit auf Benzoylacrylsäure 550.
Boy, C. und Steinhäuser, K. Bestimmung kleinster Zinnmengen 453.
Bradbury, H. siehe Smith, D. E.
Brandstätter, Maria, Isomorphie der 2,4-Dinitrophenylhydrazone. 272. – Siehe auch Kofler, Adelheid; Kofler, L.
Braun, W. G. siehe Fenske, M. R.
Braunstein, A. E. Trennung der Asparaginsäure von anderen Säuren 207.
Breitenbach, J. W. und Baroni, E. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Brintzinger, H. und Eckardt, W. Thiosulfato-Cu(I)-Komplex 170.
Brintzinger, H. und Titzmann, R. Quantitative spektralanalytische Bestimmung von Wolfram in Schlacken 486 [Or].
Brown, F. D. Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren 299.
Brown, R. A. siehe Emmett, A. D.
Browning, B. L. siehe Stillings, R. A.
Brünger, K. siehe Geilmann, W.
Bueren, H. siehe Fromherz, F.
Bürger, K. Apparatur zur Mikrobestimmung des Schwefels nach dem Hydrierungsverfahren in organischen Substanzen 72.
Bunsen, R. Thermische Zersetzung von Bariumsulfat 222.
Burandt, Marie-Luise, siehe Wiechert, K.
Burrougs, E. W., Burrougs, H. S. und Mitschell, H. H. Wirkung des Tryptophans 580.
Burrougs, H. S. siehe Burrougs, E. W.

Cădariu, J. Über die Einführung der Calciumcarbonat-Aufschlußmethode in die analytische Chemie 270 [Or].
Cady, W. M., siehe Denmark, H. S.
van Calker, J. siehe Fresenius, R. und Jander, G. Handbuch der analytischen Chemie 86 [L].
Cardini, C. E., Jung, W. und Fuksman, M. Photometrische Kobaltbestimmung mit β-Nitroso-α-Naphthol 349.
Carron, M. K. siehe Stevens, R. E.
Chiang, Ming-Chien, siehe Tseng, Chao-Lung.
Chirnoagă, Eugenia, siehe Irimescu, Ion.
v. Cholnoky, L. siehe Zechmeister, L.
Chufarov, G. I. siehe Sharova, A. K.
Clarke, W. W. Colorimetrische Kobaltbestimmung mit konz. Salzsäure 350.
Cohn, R. siehe Rosenheim, A.
Colbeck, E. W., Craven, S. W. und Murray, W. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
MacCollum, E. V. siehe Prebluda, H. J.
Corley, R. C. siehe Wolf, P. A.
McCormick, R. H. siehe Fenske, M. R.
Costeanu, N. D. Beiträge zum Nachweis und zur Bestimmung von Eisen 264 [Or].
Cox, H. Colorimetrische Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-Salz in gesinterten Metallcarbiden 349.
McCrae, J. V., Dowdell, R. L. und Jordan, L. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
Craft, C. H. und Makepeace, G. R. Bestimmung des Aluminiums mit Aurintricarbonsäure (Aluminon) im Stahl 335.
Craft, C. H. siehe Makepeace, G. R.
Craven, S. W. siehe Colbeck, E. W.
Cremer, E. Aktivität der Adsorptionsmittel 276.
Criegee, R. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].

Cronheim, G. Reaktion von o-Nitrosophenol mit Metall-Ionen 517.
Curtze, A. siehe Diemair, W.

Dafert, O. Mikrobürette 441.
Davies, G. R. und Morgan, G. Fällung von Germanium als GeS_2 444.
Dawihl, W. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 512.
Day, A. R. und Taggart, W. T. Bromierungskolben 281.
Denigès, G. Äußerst empfindliche Mikro-Krystallisationsreaktionen für freies und gebundenes Wismut und Antimon 88. – Nachweis von Methanol 290.
Denis, W. Permanganatoxydation von Tyrosin 207. – Bestimmung des Ammoniak-Stickstoffs 567.
Denmark, H. S. und Cady, W. M. Dispersionsfilter nach Christiansen und Weigert 262.
Dennis, L. M. siehe Johnson, E. B.
Déribéré, M. Luminescenzuntersuchungen an natürlichen Edelsteinen und ihren Imitationen 95.
Dernbach, C. J. siehe Mehlig, J. P.
van Dervoort, Grace, Fletcher, Beatrice Sertl, Perry, Mary Hertzog, und Arsem, Katherine Brooks, Die Darstellung von o-Nitrososalicylsäure und ihre Verwendung zur Bestimmung des Nickels 517 [Or].
Dewey siehe Marston.
Dick, R. siehe Young, R. S.
Dickens, P. siehe Bardenheuer, P.
Diemair, W. und Curtze, A. Trennung von Aminosäuren 570.
Diemair, W. und Hüter, L. Ergänzende analytische Bewertung von Backpulvern 560 [Or].
Diemair, W. und Neu, H. Zur Kenntnis der Adsorption von Aminosäuren 566 [Or].
Dietrich, Colorimetrische Kobaltbestimmung mit konz. Salzsäure 350.
Dinwiddie, Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 511.
Dirr, K. und v. Soden, O. Eiweißhydrolyse 568.
Dixon, J. K. siehe Kidson, E. B.
Dmytruk, R. siehe Klement, R.
Dobberstein, J. und Hock, A. Wirkung des Cystins 581.
Dobrescu, F. siehe Murgulescu, I. G.
Donahoe, H. B., Russell, R. R. und van der Werf, C. A. Druckregulator 323.
Donau, J. siehe Hecht, F.
Donovan, W. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 511.
Dowdell, R. L. siehe McCrae, J. V.
Dryer, C. G. siehe Morrell, J. C.
Dsjubanna, L. Ja. siehe Bogatski, W. D.
Dufraisse, Ch. siehe Moureau, Ch.
Dulou, R. siehe Dupont, G.
Dultz, G. Glaspulvermethode zur Gehaltsbestimmung von Substanzgemischen 536, 543.
Dupont, G. und Dulou, R. Ramanspektren 524, 533.
Dutoit, P. Konduktometrische Bestimmung des Ammoniaks 468.
Dymov, A. M. und Volodina, O. A. Colorimetrische Nickelbestimmung nach dem Dimethylglyoxim-Persulfat-Verfahren 356.

Eckardt, W. siehe Brintzinger, H.
Edwards, L. L. siehe Phillips, D. F.
Eglóff, G. siehe Morrell, J. C.
Elvelyim siehe Sare.
Elwell, W. T. und McPheat, J. Schnellanalyse von Nickelbronze 360.
Emich, F. Bereich „unbestimmter Reaktionen" 64.
Emmett, A. D., Peacock, G. und Brown, R. A. Colorimetrische Bestimmung von Aneurin mit p-Acetylphenyldiazoniumchlorid 56.
Enge, E. siehe Straumanis, M.
Erchenbrecher, V. Chlorbestimmung im Brom 17.
Erdmann, H. und Seelich, F. Colorimetrische Peroxydbestimmung in Fetten und Ölen 303 [Or].
Evans, B. S. Trennung des Kobalts und Nickels von Eisen 351.

Fahnenbrock, Margarete, siehe Mahr, C.
Fahrenkamp, E. S. siehe Berg, R.
Feigl, F. Nachweis von Kupfer mit Quecksilberrhodanid-Ion in Anwesenheit von Zink 65. – Empfindlichkeit des Kupfernachweises mit Quecksilberrhodanid-Ion 70.
Fenske, M. R., Braun, W. G., Wiegand, R. V., Quiggle, Dorothy, McCormick, R. H. und Rank, D. H. Raman-Spektren 526, 533.
Field, H. siehe Melnick, D.
Fink, H. und Hock, A. Hefe als Eiweißträger 566. – Wirkung des Cystins 581.
Fischer, Hellmut, Farbänderung von destilliertem Wasser mit Dithizon-

lösung 392. – Verhalten von Metallen gegen Dithizonlösung 395.
Fischer, Hellmut und Leopoldi, Grete, Dithizon-Mischfarbenmethode zur Kupferbestimmung 439.
Fischer, M. siehe Schöberl, A.
Fischer, W. und Keim, H. (nach Vorversuchen von Zumbusch-Pfisterer, Maria), Untersuchungen zur analytischen Bestimmung von Germaniumspuren 443 [Or].
Fitterer, G. R. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
Flaschenträger, B. Verbrennungstemperatur bei der Mikroelementaranalyse 189.
Fletcher, Beatrice Sertl. siehe van Dervoort, Grace.
Fletcher, M. H., White, Ch. E. und Sheftel, M. S. Berylliumbestimmung in Erzen auf Grund der Fluorescenzreaktion mit Chinizarin (1,4-Dihydroxyanthrachinon) 329.
Foglino, N. und Bertoldi, S. Colorimetrische Kobaltbestimmung als Rhodanid 346.
Foreman, F. W. Trennungsmethoden für Asparaginsäure 207.
Foulke, D. G. Bestimmung des Nickels in Elektroplattierungsbädern 359.
Foulke, D. G. und Schneider, F. Mikrotechnik der organischen quantitativen Analyse 91.
Francis, A. W. und Hill, A. J. Maßanalytische Bestimmung der Aminobenzaldehyde 287.
Fresenius, Remigius, 70 Jahre 361 [Or].
Fresenius, R. 100 Jahre Chemisches Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden (1848–1948) 363 [Or].
Fresenius, R. und Jander, G. Handbuch der analytischen Chemie. Zweiter Teil. Qualitative Nachweisverfahren. Bd. Ia. Elemente der ersten Hauptgruppe (einschließlich Ammonium). Bd. III. Elemente der dritten Gruppe 86 [L]. – Dritter Teil, Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Bd. IIb. Elemente der zweiten Nebengruppe 87 [L].
Fridli, F. Vergiftungen mit Thallium 467.
Friedrich, A. Geschwindigkeitsstrommesser 187.
Fromherz, F. und Bueren, H. Raman-Spektren 526, 533.
Frommer, M. siehe Hahn, Fr. L.
Fuchs, W., Ishler, N. H. und Sandhoff, A. G. Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Grignard-Reagens 92.
Fucke, H. siehe Klinger; P; Maurer, E.
Fuksman, M. siehe Cardini, C. E.
Funk, H. siehe Fresenius, R. und Jander, G. Handbuch der analytischen Chemie 87 [L].

Gad, G. siehe Block, E.
Gansinger, I. siehe Jantsch, G.
Gastrock, E. A. siehe Spadaro, J. J.
Geilmann, W. und Bode, H. Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 16. Mitteilung. Zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Rheniummengen 489 [Or]. – 17. Mitteilung. Die Abtrennung und Bestimmung kleiner Rheniummengen in technischen Produkten 495 [Or].
Geilmann, W. und Brünger, K. Bestimmung von Germanium 443.
Geilmann, W. und Steuer, E. Bestimmung von Germanium 443.
Geilmann, W. und Weibke, F. Trennung von Rhenium und Molybdän 502.
Gensch, Christa siehe Jander, G.
Gentry, C. H. R. und Sherrington, L. G. Colorimetrische Bestimmung des Aluminiums als Oxinat 331.
de Giacomi, R. Bestimmung kleinster Zinnmengen 451.
Giesecke, F., Rathje, W. und Krummel, W. Kaliumbestimmung im Flammenphotometer 260.
Gilmont, R. Manostat 325.
Godar, E. M. siehe Alexander, O. R.
Goehring, Margot, ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfoxylat, Bisulfit, Thiosulfat und von Polythionat nebeneinander 6 [Or]. – Umsetzung zwischen Rongalit und Sulfit 8.
Gordon, W. G. Wirkung des Tryptophans 580.
Gotta, A. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
Gottschall, R. Destillationsapparat zur Borsäurebestimmung 437. – Siehe auch Scharrer, K.
Goubeau, J. und Köhler, E. Ramanspektralanalytische Untersuchung einiger aromatischer Verbindungen 522 [Or].
Goubeau, J. Köhler, E., Lell, E., Tschentscher, E. und Nordmann, M. Feststellung der Raman-Frequenzen der Alkylradikale 523.
Graffunder, W. und Heymann, C. Berechnung von Aktivitäten 481.
de Gray, R. J. und Rittershausen, E. P. Colorimetrische Kobaltbestim-

mung mit Kalium-Eisen(III)-cyanid 349.
Greiner, R. Elektromagnetischer Spannungsregler 374.
Griessbach, R. Harzaustauscher (Wofatit) zur Bindung und Wiederfreigabe von Ionen 106.
Grimmer, W. Aminosäuregehalte des Caseins 577.
Grüssner, A. siehe Reichstein, T.
Gruschka, F. siehe Kohn, K.
Guberman siehe Hubermann, E. I.
Guettler, A. siehe Tillmans, J.
Gung, H. siehe Sears, G. W.
Gurewitsch, T. Gehalt an Phenylmethylpyrazolon in technischem Antipyrin 97.

Haberstock, J. siehe Strohecker, R.
Häggłund, E. und Ringbom, H. Sulfitaddition an Malein- und Fumarsäure 550.
de Haen, E. Jodometrische Kupferbestimmung 132.
Hahn, Fr. L. und Frommer, M. Endpunktbestimmung bei potentiometrischen Titrationen 461.
Hahn, Fr. L. und Leimbach, G. Katalytischer Nachweis des Kupfers 176.
Haim, G. und Tarrant, B. Nickelbestimmung in Bronze 357.
Hale, M. N. Alkalimetrische Bestimmung des Aluminiums in Kieselsäure-Tonerde-Katalysatoren 333.
Halfter, G. Über eine Methode zur Bestimmung von asymmetrischen Trinitroverbindungen im Rohtritol und gereinigten Tritol auf colorimetrischem Wege 23 [Or]. – Vorläufige Mitteilung über eine colorimetrische Bestimmung von o-, m- und p-Nitrotoluol mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure 140 [Or]. – Über Methoden zur titrimetrischen Bestimmung von Kieselsäure 266 [Or].
Halfter, G. und Winkler, H. Bestimmung von α-Trinitrotoluol im Rohtritol 24.
Hall, A. J. und Young, R. S. Potentiometrische Bestimmung des Kobalts mit Eisen(III)-cyanid in Erzen 344. – Extraktion des Nickeldimethylglyoxims mit Chloroform 358.
Hall, A. J. siehe au h Young, R. S.
Hamm, R. Darstellung von α-Amino-β-rhodanpropionsäure 214.
Hanak, A. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 509.
Harkins, W. D. und Pearce, W. T. Fällung von Lanthan als Lanthanjodat 229.
Harris, W. E. siehe Kolthoff, I. M.
Harrison, F. siehe Haywood, F. W.
Hasse, K. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Haywood, F. W., Harrison, F. und Wood, A. M. R. Aluminiumbestimmung mit Alizarin in Magnesiumlegierungen 336.
Haywood, F. W. und Wood, A. A. R. Colorimetrische Kobaltbestimmung im Stahl mit Nitroso-R-Salz 348.
Hecht, F. und Donau, J. Bestimmung kleiner Zinnmengen 451.
Hecht, H. siehe Fresenius, R. und Jander, G. Handbuch der analytischen Chemie 86 [L]. – Siehe auch Jander, G.
Heilmeyer, L. und Plötner, K. Bestimmung von Eisen mit o-Phenanthrolin 179.
Hein, Fr. Kippscher Apparat 74.
Henkel, H. Beitrag zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse im Stahl 26 [Or].
Herbert, R. W., Hirst, E. L., Percival, E. G. V. Reynolds, R. J. W. und Smith, F. Konstitution des Vitamins C 233.
Hermann, P. und Vogeler, L. Untersuchung von Calciumlactat als Triebmittel 561.
Herrmann, R. und Lederle, P. Flammenphotometrische Bestimmung des Kaliums 259.
Hertelendi, L. Über die Verluste, die bei der Auflösung von Metallen und Legierungen entstehen 115 [Or]. – Die Vorbereitung von Metall- und Legierungsmustern zur Analyse: Homogenisierung durch Zusammenschmelzen 129 [Or].
Hertelendi, L. und Jovanovich, J. Bleibestimmung durch Umwandlung des elektrolytisch abgeschiedenen Blei(IV)-oxyds mittels Erhitzens zu Blei(II)-oxyd 151 [Or].
Hesse, G. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Hessenbruch, W. und Oberhoffer, P. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
Heublein, O. siehe Tillmans, J.
v. Hevesy, G. und Hobbie, R. Bestimmung des Molybdäns in Gesteinen 497.
Heyes, J. siehe Jansen, W. H.

Heymann, C. siehe Graffunder, W.
Heyrovský, J. und Berezický, S. Polarimetrische Titrationen 313.
High, J. H. Nickelbestimmung in Kupferlegierungen 357.
Hill, A. J. siehe Francis, A. W.
Hirst, E. L. siehe Herbert, R. W.
Hobbie, R. siehe v. Hevesy, G.
Hock, A. siehe Dobberstein, J.
Hock, A. siehe Fink, H.
Hölemann, H. Einfluß von Fluorid auf die Rheniumbestimmung 493.
Hoffmann, J. J. und Lundell, G. E. F. Abtrennung von Rhenium durch Destillation mit Chlorwasserstoff 496.
Hofman, N. T. siehe Agladze, R. I.
Holder, G. Bestimmung von Phosphorsäure neben Vanadinsäure mit Magnesiamischung 231 [Or].
Hollard, A. Elektrolytische Bleibestimmung als Blei(IV)-oxyd 151.
Holzmann, M. Fällung von Lanthan als Lanthanjodat 229.
Hope, J. Kobaltbestimmung als Ammoniumkobalt(II)-phosphat 244.
Hopff, H. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Hu, Mei siehe Tseng, Chao-Lung.
Hubermann, E. I. (Guberman). Bestimmung des Alkoholgehaltes von Tomatenkonserven 93.
v. Hübl, Freih. A. Lichtfilter für colorimetrische Messungen 490.
Hüter, L. siehe Diemair, W.
Hüttner, W. Einwirkung von Bromwasser auf Bariumsulfid 222.
Huffmann, E. H. Regenerierung des Silberreduktors 323.
Hummel, H. G. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Hummer-Kroupa, A. siehe Jantsch, G.
Hummon, C. G. Colorimetrische Nickelbestimmung nach dem Dimethylglyoxim-Persulfat-Verfahren 356.

Ievinš, A. siehe Straumanis, M.
Irimescu, Ion und Chirnoagă, Eugenia, Mikrobestimmung des Schwefels im organischen Molekül nach dem Hydrierungsverfahren. I. Mitteilung: Die mikroanalytische Bestimmung des Schwefels 71 [Or].
Irimescu, Ion und Popescu, B. Vereinfachte Mikromethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen 185 [Or].
Ishler, N. H. siehe Fuchs, W.

Ivanova, N. D. und Malov, S. I. Potentiometrische Bestimmung des Kobalts mit Eisen(III)-cyanid in Stahl, in metallischem Nickel, in Kobalt-Nioblegierungen und in „Pobedit" 343.
Iwantscheff, G. und Meuwsen, A. Schnellbestimmung von Phosphorsäure neben Vanadinsäure 231.

Jablonski, F. und Moritz, H. Polarographische Bestimmung von Zink in Aluminiumlegierungen 42.
Jahr, K. F. Konduktometrische Titration von Hexametaphosphaten 373.
Jander, G., Gensch, Christa und Hecht, H. Konduktometrische Bestimmung des Ammoniaks und der Phosphorsäure in Ammoniumsalzen 468 [Or].
Jander, G. und Pfundt, O. Konduktometrische Bestimmung von Amonniak 468.
Jander, G. und Schorstein, H. Apparatur für Leitefähigkeitstitrationen 373.
Jander, G. siehe auch Fresenius, R., Karbe, K. sowie Pfundt, O.
Janetzky, E. siehe Kremann, R.
Jansen, B. C. P. Bestimmung von Vitamin B_1 (Aneurin) durch Oxydation zu Thiochrom 55.
Jansen, W. H., Heyes, J. und Richter, C. Filter für die flammenphotometrische Bestimmung des Kaliums 262.
Jantsch, G., Hummer-Kroupa, A. und Gansinger, I. Über die Bestimmung von kleinsten Zinnmengen 451 [Or].
Jantsch, G. siehe auch Fresenius, R. und Jander, G. Handbuch der analytischen Chemie 86 [L].
Jennings, W. P. siehe Laitinen, H. A.
Jensen, C. C. siehe Schoch, Th. J.
Jensen, K. E. Bestimmung von Oidium lactis in Hefe 93. – Bestimmung kleiner Mengen Mykoderma 94.
Johnson, E. B. und Dennis, L. M. Fällung von GeS_2 444.
Johnson, W. W. siehe Babson, E. K.
Jordan, L. siehe McCrae, J. V.
Jovanovich, J. siehe Hertelendi, L.
Jule, J. A. C. und Wilson, C. P. Peroxydbestimmung in Benzinen und organischen Peroxyden 304.
Jung, W. siehe Cardini, C. E.
Juza, R. und Langheim, R. Colorimetrische Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim 358.

Kalousek, M. Polarographische Bestimmung von unedlen Metallen wie Co, Ni, Zn, Mn neben Blei 43.
Kandilarow, G. G. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 509.
Karasinski, M. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 509.
Karbe, K. und Jander, G. Konduktometrische Titration des Grahamschen Salzes (Natriumhexametaphosphat) 376.
Karplus, K. siehe Lingane, J. J.
Karrer, P. und Mitarbb. Konstitution des Vitamins C 233.
Karzeff, N. siehe Baudisch, O.
Kaufmann, S. siehe Willard, H.
Keim, H. siehe Fischer, W.
Kempf, H. und Abresch, K. Stickstoff im Stahl 30, 35, 41.
Kerp, W. Maßanalytische Bestimmung von Aldehyden und Ketonen 549.
Keschan, A. (Kešans). Die Abscheidung der Phosphorsäure als Wismutphosphat in der quantitativen Analyse II. Trennung der Phosphorsäure von den zweiwertigen Kationen, deren Hydroxyde schwache Basen sind 215 [Or].
Kestner, O. Aminosäuregehalte des Caseins 577.
Kidson, E. B. Askew, H. O. und Dixon, J. K. Colorimetrische Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-Salz 347, 349.
Kik, M. C. Wirkung des Tryptophans 580.
Kinnunen, J. Colorimetrische Nickelbestimmung 359.
Kippe, K. H. und Meyer, O. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 31, 32, 41.
Kirch, E. R. und Bergeim, O. Colorimetrische Bestimmung von Vitamin B_1 mit dem Trichloracetat des Äthyl-p-aminobenzols 55.
Kirk, M. M. und Tressler, D. K. Elektrometrische Titration von l-Ascorbinsäure 235.
Kirtschik, H. Nickelbestimmung in Kobaltstählen und Kobaltlegierungen 352.
Klages, F. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Klement, R. Schnelle und einfache Bestimmung kleiner Mengen Calcium 431 [Or].
Klement, R. und Dmytruk, R. Abtrennung der Phosphorsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit) II. Quantitative Abtrennung von Natrium 106 [Or]. – Notiz über die Abtrennung von Oxalsäure und Weinsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit) 109 [Or].
Klinger, P. und Fucke, H. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
Klinger, P. und Koch, W. Bestimmung von Schwermetalloxyden im Stahl 26, 31, 41. – Bestimmung von Silicium im Stahl 31.
Klinger, P. siehe auch Maurer, E.
van Klooster, H. S. Kobaltreaktion mit Nitroso-R-Salz 347.
Knauel, G. siehe Rienäcker, G.
Knetemann, A. Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren 299.
Knippenberg, E. siehe Rauterberg, E.
Koch, H. und Pohl, H. Peroxydbestimmung in Treibstoffen 304.
Koch, W. siehe Klinger, P.
Köchling, J. siehe Täufel, K.
Köhler, E. siehe Goubeau, J.
Köhn, W. Neue colorimetrische Kaliumbestimmung mit Dipikrylamin 1 [Or].
Könen, H. Über die Bestimmung des Phenolgehaltes im Flußwasser 127 [Or].
Kofler, Adelheid. Schmelzkurven mit Inflexionspunkten und Mischungslücken der flüssigen Phasen in organischen Zweistoffsystemen 543 [Or].
Kofler, Adelheid und Brandstätter, Maria, Isomorphie organischer Stoffe 274. – Thermische Analyse 541.
Kofler, Adelheid und Kofler, L. Kontaktmethode der thermischen Analyse 535.
Kofler, L. Vereinfachung der thermischen Analyse organischer Substanzen 533 [Or]. – Siehe auch Kofler, Adelheid.
Kofler, L. und Brandstätter, Maria. Absaugmethode zur Identifizierung organischer Substanzgemische 272.
Kofler, L. und Wannenmacher, R. Absaugmethode zur Identifizierung organischer Substanzgemische 272.
Kohlrausch, K. W. F. und Seka, R. Raman-spektralanalytische Untersuchungen 526.
Kohn, K. und Gruschka, F. Oligodynamische Wirkungen 393.
Kolarow, N. Über die Reduktion von Bariumsulfat zu Bariumsulfid bei den Veraschungsbedingungen des Filters 221 [Or].
Kolthoff, I. M. Maßanalytische Bestimmung der Alkalifluoride 266. – Siehe auch

Laitinen, H. A.; Sandehl, E. B.; Watters, J. I.
Kolthoff, I. M. und Harris, W. E. Amperometrische Titration 314.
Kolthoff, I. M. und Langer, A. Amperometrische Bestimmung von Nickel, Kobalt, Kupfer und Palladium 316.
Kolthoff, I. M. und May, D. R. Amperometrische Bestimmung von Chromat und von Eisen(2)-salz 317.
Kolthoff, I. M. und Yu-Djai Pan. Amperometrische Titrationen 313.
Konowalow, D. Dampfdruck von Lösungen 300.
Kordon, F. Titrimetrische Bestimmung der Kieselsäure 266.
Korosstyschewskaja, L. Bestimmung von Magnesium in Arzneimittelgemischen mit o-Oxychinolin 97.
Korotun, M. V. siehe Babko, A. K.
Koschara, W. Chromatographische Analyse von Aminosäuregemischen 566.
Kossaja, R. siehe Bogatski, W. D.
Kostohryz, M. siehe Vilikovsky, V.
Kotlinski, A. siehe Skapski, A.
Krabbe, W. siehe Schwab, G. M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Kraft, K. siehe Micheel, F.
Kramer, W. R. siehe Stenger, V. A.
Krause, H. Neues Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung des Mangan(II)- und des Cadmium-Ions 18 [Or]. – Maßanalytische Bestimmung einer Reihe von Metall-Ionen durch Phosphattitration 99 [Or]. – Bestimmung und Phosphattitration des Kobalt(II)-Ions durch Überführung in Ammoniumkobalt(II)-phosphat 241 [Or]. – Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 509.
Krauß, K. siehe Mahr, C.
Kremann, R. Thermische Analyse 543.
Kremann, R. und Janetzky, E. Schmelzkurven von organischen Stoffpaaren 543.
Kremann, R., Odelga, F. und Zawodsky, O. Schmelzkurven von organischen Stoffpaaren 543.
Kremann, R. und Rodini, O. Thermische Analyse 545.
Kremann, R. und Schadinger, R. Schmelzkurven von organischen Stoffpaaren 543.
Kroupa, E. siehe Bisanz, R.
Krüger, B. siehe Block, E.
Krumey, F. Darstellung von Dithioglykolid 214.
Krumholz, P. und Sanchez, J. V. Ammoniumquecksilberrhodanid als Reagens zum Mikronachweis von Zn, Cd, Cu, Co 63, 69.
Krummel, W. siehe Giesecke, F.
Kubierschky, K. Chlorbestimmung im Brom 14, 17.
Kühn, H. siehe Scharrer, K.
Kuhlberg, L. Nachweis von Zink mit Quecksilberrhodanid-Ion in Anwesenheit von Kupfer- oder Kobaltsalz 65.
Lainé, T. Bestimmung von Tyrosin 207.
Laitinen, H. A., Jennings, W. P. und Parks, T. D. Amperometrische Bestimmung der Halogen- und von Cyanid 317.
Laitinen, H. A. und Kolthoff, I. M. Amperometrische Titration von Arsenit 316.
Lamure, J. Gewichtsanalytische Kobaltbestimmung 342.
Lang, R. Nachweis von seleniger neben telluriger Säure mittels Zinn(II)-chlorids 164 [Or]. – Neuer katalytischer Nachweis von Molybdän 165 [Or]. – Wirkung einiger Red.-Ox.-Systeme auf Kakothelin und Methylenblau. Anwendungen zum selektiven Nachweis von Thiosulfat, Kupfer, Eisen, Formaldehyd und von Oxydationsmitteln 167 [Or]. – Rutheniumsalz als Katalysator bei der manganometrischen Bestimmung von telluriger Säure 484 [Or].
Lange, E. und Schwartz, E. Endpunktbestimmung bei potentiometrischen Titrationen 461.
Lange, G. Vergleichslösungen zur colorimetrischen Rheniumbestimmung 489.
Langenbeck, W. Lehrbuch der organischen Chemie, 5. Aufl. 91 [L].
Langer, A. Zentrifugenvorrichtung für die Mikrogravimetrie 85. – Siehe auch Kolthoff, I. M.
Langheim, R. siehe Juza, R.
Lapp, H. und Reimers, H. Über die Chlorbestimmung im Brom 12 [Or]. – Bestimmung von Methylalkohol neben Äthylalkohol 290 [Or].
Latiu, E. siehe Murgulescu, I. G.
Lax, Ellen siehe D'Ans, J.
Ledebur, A. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
Lederle, P. siehe Herrmann, R.
Lefevre, C. und Rangier, M. Schwefelbestimmung in organischen Substanzen 73.
Lehl-Thalinger, Margarete, siehe Pohland, E.

Lehnartz, E. Aminosäuregehalte des Caseins 577.
Leibowitz, A. siehe Young. R. S.
Leimbach, G. siehe Hahn, Fr. L.
Lell, E. siehe Goubeau, J.
Lemme, G. Acidimetrische Bestimmung von Formaldehyd 549.
Lennartz, H. J. Zur chromatographischen Adsorptionsanalyse von isomorphen Substanzgemischen 271 [Or]. – Zur Bestimmung der Adsorptionsmittelreihe bei der chromatographischen Adsorptionsanalyse 274 [Or]. – Refraktionsdiagramme 540.
Léontovich, N. und Bénard, I. Maßanalytische Kobaltbestimmung 342.
Leopoldi, Grete, siehe Fischer, Hellmut.
Lesmüller, A. siehe Schwaibold, J.
Levina, M. I. und Tananaev, I. V. Nickeltitration mit Dimethylglyoximlösung 353.
Levina, M. I. siehe auch Tananajew, I. V.
Linde, N. J. siehe Alexander, O. R.
Lindner, J. Verunreinigung von Kupferoxyd durch Alkali 189. – Siehe auch Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Lindpaintner, E. Glaspulvermethode zur Gehaltbestimmung organischer Substanzgemische 536, 543.
Lingane, J. J. und Karplus, K. Manganbestimmung durch Überführen in Mangan(III)-pyrophosphat-Ion 338.
Lobunetz, N. Verwendung von flüssigen Amalgamen zur Untersuchung organischer Verbindungen. I. Quantitative Bestimmung aromatischer Nitroverbindungen 279 [Or]. – Siehe auch Perrier, M. J.
Lodi, M. Eine spektrophotometrische Methode zur Analyse von Vitamin B_1 mit p-Acetyl-phenyldiazoniumchlorid in pharmazeutischen Präparaten 55 [Or].
Lottermoser, A. Kurze Einführung in die Kolloidchemie unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide 80 [L].
Lowe, C. S. siehe White, Ch. E.
Lowry jun., C. D. siehe Morrell, J. C.
Lundberg, A. siehe Wulff, P.
Lundell, G. E. F. siehe Hoffmann, J. J.
Lyshoel, B. siehe Raeder, M. G.
Maas, H. siehe Winkel, A.
Maassen, G. Colorimetrische Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim und einem Oxydationsmittel 354.
Mader, B. Colorimetrische Kobaltbestimmung als Rhodanid 344.
Mahr, C. und Krauß, K., mitbearbeitet von Fahnenbrock, Margarete. Eine neue Sulfat-Bestimmungsmethode 477 [Or].
Makepeace, G. R. und Craft, C. H. Colorimetrische Nickelbestimmung nach dem Dimethylglyoxim-Brom-Verfahren im Stahl 356.
Makepeace, G. R. siehe auch Craft, C. H.
Maljuga, D. P. Colorimetrische Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-Salz 347.
Malooly, W. F. siehe Putsché, H. M.
Malov, S. I. siehe Ivanova, N. D.
Mannchen, W. Potentiometrische Bestimmung des Aluminiums mit Natriumfluorid 332.
Marston und Dewey. Colorimetrische Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-Salz in biologischem Material 349.
Martini, E. und Bonsignore, A. Maßanalytische Bestimmung von Vitamin C 234.
Maurer, E., Klinger, P. und Fucke, H. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
Mauzy, H. L. und Yellin, H. Colorimetrische Nickelbestimmung nach dem Dimethylglyoxim-Brom-Verfahren im Stahl 356.
Maxted, E. B. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
May, D. R. siehe Kolthoff, I. M.
Mays, R. I. Colorimetrische Nickelbestimmung nach dem Dimethylglyoxim-Persulfat-Verfahren 356.
Mehlig, J. P. und Dernbach, C. J. Oxinatmethode zur Aluminiumbestimmung 330.
Melkumjanz, N. B. Farbreaktion auf weißes Streptocid 97.
Melnick, D. und Field, H. Colorimetrische Bestimmung von Aneurin mit p-Acetyl-phenyldiazoniumchlorid 56
ter Meulen, H. Bestimmung des Schwefels im organischen Molekül nach dem Hydrierungsverfahren 71.
Meuwsen, A. siehe Iwantscheff, G.
Meyer, O. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41. – Siehe auch Kippe, K. H.

Michailowa, N. F. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 513, 517.
Micheel, F. und Kraft, K. Konstitution des Vitamins C 233.
Middleton, A. R. siehe Aitkenhead, W. C.
Mika, J. Über die Anwendung der photometrischen Indikation in der Maßanalyse 159 [Or].
Minster, J. T. Gewichtsanalytische Nickelbestimmung in fast reinem Nickel 352.
Mitschell, H. H. siehe Burrougs, E. W.
Mogerman, W. D. siehe Scherrer, J. A.
du Mont, H. L. siehe Adickes, F.
Montequi, R. Zusammensetzung von Kupfer-Zink-Quecksilberrhodanid 66.
de Moraes Bastos. Bestimmung des Aluminiums mit Phenylhydrazin 332.
Morgan, G. siehe Davies, G. R.
Morrell, J. C., Benedict, W. L. und Egloff, G. Peroxydbestimmung in Treibstoffen 304.
Morrell, J. C., Dryer, C. G., Lowry jun., C. D. und Egloff, G. Peroxydbestimmung in Treibstoffen 304.
Mouchel-La Fasse siehe Bougault, J.
Mougnaud, P. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 509.
Moureau, Ch. und Dufraisse, Ch. Peroxydbildung bei der Oxydation von Fetten und Ölen 303.
Mourlot, A. Oxydation von Bariumsulfid zu Bariumsulfat 222.
Müller, A. E. siehe Skinner, C. E.
Müller, C. A. siehe Thanheiser, G.
Müller, E. Elektrochemisches Praktikum, 7. Aufl. 82 [L].
Müller, E. und Wagner, E. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 510.
Muraour, H. Bestimmung der asymmetrischen Trinitroverbindungen in Tritol 23.
Murgulescu, I. G. und Dobrescu, Filofteia. Die quantitative Fällung von Blei als basisches Bleisalicylat 203 [Or].
Murgulescu, I. G. und Latiu, E. Die konduktometrische Bestimmung der freien Säure im Aluminiumsulfat 142 [Or]. – Refraktometrische Methoden für die Analyse von Lösungen 193 [Or].
Murray, W. siehe Colbeck, E. W.
Murray, W. M. und Ashley, S. E. Colorimetrische Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim und Oxydationsmittel im Stahl 354.
Murty, G. V. L. N. und Sen, N. B. Colorimetrische Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim und einem Oxydationsmittel 355.
Mylo. Darstellung von Bromal 209.

Nagel, G. siehe Schwaibold, I.
Naoúm, Ph. und Berthmann, A. Bestimmung asymmetrischer Trinitroverbindungen in Tritol 23.
Nash, L. K. Halbmikroverfahren der Gasanalyse 321.
Nehring, K. Flammenphotometrische Bestimmung von Kalium 259.
Nenadkevich, K. A. und Saltykova, V. S. Trennung des Kobalts von Nickel auf Grund der Beständigkeitsunterschiede der Cyankomplexe 351.
Neu, H. siehe Diemair, W.
Neunhoeffer, O. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Nichols, M. L. und Schempf, J. M. Tanninmethode zur Trennung des Berylliums von Aluminium 327.
Nieuwland, J. A. siehe Vaughn, Th. H.; Young, C. A.
Nordmann, M. siehe Goubeau, J.
North, V. und Wells, R. C. Trennung des Kobalts von Eisen als Phosphat 350.
Novák, J. V. A. Polarographische Bestimmung von Mangan neben Eisen 48.

Oberhoffer, P. und Ammann, E. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
Oberhoffer, P. siehe auch Hessenbruch, W; Scherer, R.
Odelga, F. siehe Kremann, R.
Oldroyd, D. M. siehe Runckel, W. J.
Oppenauer, R. siehe Reichstein, T.
Osborn, G. H. und Stross, W. Photometrische Berylliumbestimmung in Legierungen, Mineralien und Erzen mit p-Nitrobenzol-azo-orcin 327.
Osburn, O. L., Wood, H. G. und Werkman, C. H. Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren 299.
Osten, H. Vergiftungen mit Thallium 467.

Palit, S. R. Bestimmung von Salzen schwacher Säuren 320.
Palmes, E. D. und Alfrod, W. C. Berylliumbestimmung in biologischem Material auf Grund der Fluorescenzreaktion mit Chinizarin (1,4-Dihydroxyanthrachinon) 329.

Pamfilow, A. W. und Blagonrawowa, A. A. Umwandlung von Blei(IV)-oxyd in Blei(II)-oxyd durch Glühen 152, 153.
Panzer, H. Einfache Bestimmung des Lebertrans in Emulsionen 97.
Parker, H. G. siehe Richards, Th. W.
Parks, T. D. siehe Laitinen, H. A.
Passamaneck, E. Bestimmung kleiner Nickelmengen in natürlichen Wässern 359.
Paulsen, O. Raman-Spektren von p-Derivaten 524, 533.
Peacock, G. siehe Emmett, A. D.
Pearce, W. T. siehe Harkins, W. D.
Pedersen, H. Leth. Konduktometrische Sulfattitration 215.
Pellows, E. F. siehe Pollak, F. F.
Percival, E. G. V. siehe Herbert, R. W.
Perlich siehe Sandell, E. B.
Perrier, M. J. und Lobunetz, N. Bestimmung organischer Verbindungen mit flüssigen Amalgamen 279.
Perry, Mary Hertzog siehe van Dervoort, Grace.
Petersen, H. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26.
Pflaum, D. J. und Wenzke, H. H. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 509.
Pfundt, O. Konduktometrische Bestimmung des Ammoniaks 468. – Siehe auch Jander, G.
Pfundt, O. und Jander, G. Eine verbesserte Apparatur für die visuelle Konduktometrie. Die konduktometrische Titration von Hexametaphosphaten nach K. F. Jahr und von Alkaloiden und Berylliumsalzen nach K. E. Stumpf, 373 [Or].
McPheat, J. siehe Elwell, W. T.
Phillips, D. F. und Edwards, L. L. Bestimmung von Nickel und Kupfer nebeneinander in Aluminiumlegierungen 357.
Pickering, R. W. siehe Bayliss, N. S.
Pinkney, E. T. siehe Young, R. S.
Plötner, K. siehe Heilmeyer, L.
Podesta, H. siehe Wachholder, K.
Poethke, W. Grundlagen des chemischen Rechnens 96 [L].
Pohl, H. siehe Koch, H.
Pohland, E. und Lehl-Thalinger, Margarete, siehe Fresenius, R. und Jander, G. Handbuch der analytischen Chemie 87 [L].
Pollak, F. F. und Pellows, E. F. Bestimmung des Aluminiums nach dem Benzoatverfahren in Handelszink 330.
Polyak, L. Y. Potentiometrische Bestimmung des Aluminiums mit Natriumfluorid 332.
Pongratz, A. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Popescu, B. siehe Irimescu, Ion.
Popper, E. siehe Ripan, Raluca.
Prebluda, H. J. und MacCollum, E. V. Nachweis von Vitamin B_1 mit p-Acetyl-phenyldiazoniumchlorid 56.
Preiss, S. Destillation von Fettsäuren 300.
Preuss, E. Glimmschichtmethode in der quantitativen Spektralanalyse 486.
Primosigh, J. siehe Schramm, G.
Pucher, G. W., Vickery, H. B. und Wakeman, A. J. Mikrobestimmung der Äpfelsäure 206.
Putsché, H. M. und Malooly, W. F. Colorimetrische Kobaltbestimmung als Rhodanid 344.

Quiggle, Dorothy siehe Fenske, M. R.

Raeder, M. G. und Lyshoel, B. Aluminiumfällung mit Cupferron 331.
Rambacher, P. siehe Schöberl, A.
Rangier, M. siehe Lefevre, C.
Rank, D. H. siehe Fenske, M. R.
Rassow, B. Technische Fortschrittsberichte Bd. 48. Aehnelt, W. R. Entfärbungs- und Klärmittel 94 [L].
Rathje, W. siehe Giesecke, F.
Rauterberg, E. und Knippenberg, E. Apparatur zur Bestimmung von Kalium im Flammenphotometer 250.
Ravner, H. Analysenmethode für Manganbronze 341.
Reichstein, T., Grüssner, A. und Oppenauer, R. Synthese des Vitamins C 233.
Reimers, H. siehe Lapp, H.
Reinhard, O. siehe Schaaf, E.
Reynolds, R. J. W. siehe Herbert, R. W.
Richards, Th. W. und Parker, H. G. Reduktion von Bariumsulfat durch Filterkohle 221.
Richter, C. siehe Jansen, W. H.
Richter, M. siehe Turba, F.
Richter, O. Bereich „unbestimmter Reaktionen" 64.
Rieche, A. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Riehm, H. Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium im Flammenphotometer nach Riehm-Lange 249 [Or].

Riehm-Lange, Flammenphotometer 249.
Rienäcker, G. und Knauel, G. Die maßanalytische Bestimmung des Thalliums mit Bromat in Gegenwart von Eisen und die potentiometrische Mikrotitration in der Toxikologie 459 [Or].
Riesenfeld, E. H. Gasgeschwindigkeits-Regulator 75.
Riffart, H. siehe Strohecker, R.
Ringbom, H. siehe Hägglund, E.
Ripan, Raluca und Popper, E. Analytische Untersuchungen über das Thallium(I)-Ion. Potentiometrische Bestimmung von Thallium(I)-Ion als Thallium-Calciumeisencyanid (V. Mitt.) 239 [Or].
Rittershausen, E. P. siehe de Gray, R. J.
Rocquet, P. Nephelometrische Bestimmung des Aluminiums mit Cupferron 331.
Rodini, O. siehe Kremann, R.
Rooney, T. E. und Stapleton, A. G. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
Rose, W. C. Tryptophan 580.
Rosenheim, A. und Cohn, R. Eisen(III)-rhodanidkomplex 306.
Rosenthaler, L. Nachweis organischer Stoffe mit Kakothelin 167.
Roth, H. und Schuster, Ph. Bestimmung von Tryptophan 580.
Rothenfusser, S. siehe Wagner, B.
Rothschild, N. siehe Baudisch, O.
Ruff, O. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 511.
Runckel, W. J. und Oldroyd, D. M. Sperrflüssigkeit für Manostaten 323.
Russell, R. R. siehe Donahoe, H. B.

Săl ăgeanu, N. Thermoregulator 197.
Salomon, E. „Reststrommethode" 313.
Saltykova, V. S. siehe Nenadkevich, K. A.
Sanchez, J. V. siehe Krumholz, P.
Sandehl, E. B. und Kolthoff, I. M. Rutheniumtetroxyd und Osmiumtetroxyd als Katalysatoren 484.
Sandell, E. B. Fluorescenzreaktion mit Morin zur Berylliumbestimmung in Silicaten 328.
Sandell, E. B. und Perlich, Extraktion des Nickeldimethylglyoxims mit Chloroform 358.
Sandhoff, A. G. siehe Fuchs, W.
Sansin. Vergleich der Analysenmethoden für Handelskresole 95.
Sare und Elvelyim. Colorimetrische Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-Salz in biologischem Material 349.
Sartorius, F. Erhöhung der Leistung von Membranfiltern durch Verwendung poröser Filterplatten 84.
Schadinger, R. siehe Kremann, R.
Schaaf, E. und Reinhard, O. Chromatographische Analyse von Aminosäuregemischen 566.
Scharrer, K. Beiträge zur Ermittlung kleinster Mengen von Bor und Kupfer 435 [Or].
Scharrer, K. und Kühn, H. Dithizon-Mischfarbenmethode zur Kupferbestimmung 439, 442.
Scharrer, K. und Gottschall, R. Bestimmung der Borsäure 435.
Schempf, J. M. siehe Nichols, M. L.
Scherer, R. und Oberhoffer, P. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
Scherrer, J. A. und Mogerman, W. D. Bestimmung des Aluminiums mit Aluminon in Nichteisenmetallen 335.
Schildwächter, H. Peroxydbestimmung in Treibstoffen 304.
Schilling, H. siehe Fresenius, R. und Jander, G. Handbuch der analytischen Chemie 86 [L].
Schkotowa, S. N. Bleibestimmung in Manganbronze 341.
Schleicher, A. Über Arbeit und Leistung elektroanalytischer Methoden 381 [Or].
Schmid, Hermann, siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Schmid, W. siehe Theilacker, W.
Schneider, F. siehe Foulke, D. G. sowie Whitmore, W.
Schoch, Th. J. und Jensen, C. C. Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung der Alkali-Labilität von Stärkeprodukten 92.
Schöberl, A. Die Konduktometrische Titration als Hilfsmittel zur raschen Bestimmung von Schwefel in organischen und anorganischen Verbindungen 210 [Or]. – Siehe auch Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Schöberl, A. und Fischer, M. Konduktometrische Sulfattitration 211.
Schöberl, A. und Rambacher, P. Konduktometrische Sulfattitration 211.
Schoeller, W. R. Trennung des Kobalts und Nickels voneinander als Phosphate 351.
Schorstein, H. siehe Jander, G.

Schott und Gen. Jena. Büchnertrichter aus Glas mit poröser Glasfilterplatte als Unterlage für Papierscheiben 84.
Schramm, G. und Primosigh, J. Chromatographische Analyse von Aminosäuregemischen 566.
Schryver, B. Nachweis von Methanol 290.
Schubert, A. Fällung von Lanthan als Lanthanjodat 229.
Schulek, E. und Somogyi, Z. Konstitution und Indikatoreigenschaften einiger Azofarbstoffe 398 [Or].
Schultz-Sellack, C. Bariumpyrosulfat 222.
Schuster, Ph. siehe Roth, H.
Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse. Siebenter Band: Katalyse in der organischen Chemie. Schriftleitung R. Criegee. Erste und zweite Hälfte 90 [L].
Schwaibold, I., Borchers, W. und Nagel, G. Bestimmung kleinster Zinnmengen 451.
Schwaibold, J. und Lesmüller, A. Veraschung biochemischer Substanzen 442.
Schwaibold, J. und Nagel, G. Dithizon-Mischfarbenmethode zur Kupferbestimmung 439, 442.
Schwartz, E. siehe Lange, E.
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie. Seifen und Waschmittel 95 [L].
Schwerin, Bestimmung von Fluorid neben Sulfat 513.
Scott, F. W. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
Scott, W. W. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 510.
Sharova, A. K. ,Chufarov, G. I. und Shnee, M. S. Trennung des Kobalts von Nickel nach dem Hypochloritverfahren 352.
Sheftel, M. S. siehe Fletcher, M. H.
Sherrington, L. G. siehe Gentry, C. H. R.
Shnee, M. S. siehe Sharova, A. K.
Shupe, J. S. Bromierung von o-Nitrophenol 287.
Seaman, H. Nickelbestimmung in Bronze 357.
Sears, G. W. und Gung, H. Tanninmethode zur Trennung des Berylliums von Aluminium 327.
Seelich, F. siehe Erdmann, H.
Seka, R. siehe Kohlrausch, K. W. F. sowie Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Semerano, G. Polarographische Untersuchung von reinem Aluminium 42.
Sen, N. B. siehe Murty, G. V. L. N.
Seyewitz, A. Acidimetrische Bestimmung von Formaldehyd 549.
Siegel, W. Maßanalytische Bestimmung von Alkalifluoriden 266.
Sierp, E. siehe Strohecker, R.
Sinigaglia, F. Colorimetrische Nickelbestimmung in Aluminium-Legierungen 356.
Simmons, J. R. Bestimmung der freien Säure im Aluminiumsulfat 142.
Skalos, G. Hochempfindliche Versuchsanordnung zur Beobachtung qualitativer Reaktionen 51 [Or].
Skapski, A., Berhang, B. und Kotlinski, A. Bestimmung von oxydischen Einschlüssen im Stahl 29, 41.
Skinner, C. E. und Müller, A. E. Wirkung des Cystins 581, 583.
van Slyke, D. D. Bestimmung des Amino-Stickstoffs 567.
Smales, A. A. Trennung des Aluminiums von anderen Metallen nach dem Benzoatverfahren 330.
Smith, D. E. und Bradbury, H. Löslichkeit von Bariummolybdat 497.
Smith, F. siehe Herbert, R. W.
Snyder, L. J. Alkalimetrische Bestimmung des Aluminiums 333.
Sobers, W. B. Colorimetrische Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim und einem Oxydationsmittel 355.
v. Soden, O. siehe Dirr, K.
Somogyi, Z. siehe Schulek, E.
Soos, Ilona. Beiträge zur Gasanalyse. VII. Über die Bestimmung von wenig Äthylen in Gasmischungen 110 [Or].
Spacu, G. und Spacu, P. Potentiometrische Titrationen mit Kaliumjodat. II. Mitteilung. Die potentiometrische Bestimmung des Thoriums 226 [Or]. – Potentiometrische Titrationen mit Kaliumjodat. III. Mitteilung. Die potentiometrische Bestimmung des Lanthans 229 [Or]. – Potentiometrische Titrationen mit Kaliumjodat. VII. Mitteilung. Die potentiometrische Bestimmung der l-Ascorbinsäure (Vitamin C) 233 [Or].
Spacu, P. siehe Spacu, G.
Spadaro, J. J., Vix, H. L. E. und Gastrock, E. A. Druckregulator 324.
Spálenka, M. Polarographische Kupfer-, Zink- und Manganbestimmung in

Aluminium- und Zinklegierungen 42 [Or].
Spandau, H. und Tomiček, O. siehe Fresenius, R. und Jander, G. Handbuch der analytischen Chemie 86 [L].
Sswatschenko, G. S. siehe Tananajew, I.
Stahl, W. und Straumanis, M. Bemerkungen zu den Reaktionen mit Quecksilberrhodanid-Ion 60 [Or].
Stahl, W. siehe auch Straumanis, M.
Stapleton, A. G. siehe Rooney, T.E.
Stein, Gertrud, siehe Winterstein, A.
Steinhäuser, K. siehe Boy, C.
Stengel, E. Colorimetrische Kobaltbestimmung, als Rhodanid 344, als Kobalt(III)-amminverbindung 350, mit konz. Salzsäure 350.
Stenger, V. A., Kramer, W. R. und Beshgetoor, A. W. Bestimmung des Aluminiums nach dem Benzoatverfahren in Magnesiumlegierungen 330.
Steuer, E. siehe Geilmann, W.
Stevens, J. W. Jodometrische Bestimmung von l-Ascorbinsäure 235.
Stevens, R. E. und Carron, M. K. Bestimmung des Berylliums in Erzen 326.
Stillings, R. A. und Browning, B. L. Photocolorimetrische Bestimmung von Furfurol 91.
Stock, A. Aluminiumbestimmung 147.
Stolze, G. Dithizon-Mischfarbenmethode zur Kupferbestimmung 439, 442.
Strafford, N. und Wyatt, P. F. Bestimmung des Aluminiums in Wasser 335. – Bestimmung des Aluminiums mit Aluminon in organischem Material 335.
Straumanis, M. Krystallform des Cadmiumquecksilberrhodanids 62.
Straumanis, M. und Enge, E. Kaliumquecksilberrhodanid zum Nachweis von Zink 61; on Kupfer 63.
Straumanis, M. und Ievinš, A. Löslichkeit von Cadmium- und Kobaltquecksilberrhodanid 62.
Straumanis, M. und Stahl, W. Kaliumquecksilberrhodanid zum Nachweis von Zink 61. – Krystallform und Löslichkeit von Cadmium-, Kobalt- und Kupfer-Quecksilberrhodanid 62.
Straumanis, M. siehe auch Stahl, W.
Strickland, E. H. siehe Young, R. S.
Strohecker, R., Riffart, H. und Haberstock, J. Zersetzung von Dithizonlösungen an Luft und Licht 395.
Strohecker, R. und Sierp, E. Über die Flüchtigkeit von Metallen im Wasserdampfstrom 392 [Or].
Strohecker, R. und Vaubel, R. Maßanalytische Bestimmung von Vitamin C 234.
Strohecker, R. siehe auch Tillmans, R.
Stross, W. siehe Osborn, G. H.
Strubl, R. Polarographische Bestimmung unedler Metalle neben Kupfer 43.
Stumpf, K. E. Konduktometrische Titration von Alkaloiden und Berylliumsalzen 373.
Suomalainen, H. und Arhimo, Evi. Oxydative Bromierung bei der Bestimmung der Äpfelsäure und der Asparaginsäure 206 [Or]. – Bestimmung der niederen Fettsäuren nach der Halbdestillationsmethode 299 [Or].
Täufel, K. und Köchling, J. Jodometrische Peroxydbestimmung 303.
Taggart, W. T. siehe Day, A. R.
Tananaeff, N. A. Darstellung von Eisen(II)-sulfat-7-Hydrat 309.
Tananaev, I. V. siehe Levina, M. I.
Tananajew, I. und Sswatschenko, G. S. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 511.
Tananajew, I. V. und Levina, M. I. Maßanalytische Bestimmung des Aluminiums mit Natriumfluorid 332.
Tarrant, B. siehe Haim, G.
Tauber, F. A. siehe Treadwell, W. D.
Taylor-Austin, E. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41. – Bestimmung von Kieselsäure im Roheisen 32, 41.
Teplitzki, I. und Wodjagina, L. Bestimmung der verflüssigenden Wirkung von Malz 93.
Thanheiser, G. und Müller, C. A. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26 41.
Theilacker, W. und Schmid, W. Automatische Apparatur für die Bestimmung des Schwefels in organischen Molekülen 72.
Theilacker, W. siehe auch Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Thiel, A. und Thiel, W. „Messung mit abgestimmter Schichtdicke" in der Colorimetrie 483.
Thiel, W. siehe Thiel, A.
Tiedcke, C. Mikroverbrennung organischer Substanzen 192.
Tillmans, J. und Guettler, A. Verhalten von Backpulver 561.

Tillmans, J., Strohecker, R. und Heublein, O. Untersuchung von Backpulvern 560.
Titzmann, R. siehe Brintzinger, H.
Tomiček, O. siehe Spandau, H.
Tomula, E. S. und Aho, V. Colorimetrische Bestimmung des Mangans in der dreiwertigen Form 340.
van Tongeren, W. Bestimmung kleinster Zinnmengen 451.
Treadwell, W. D. und Tauber, F. A. Bestimmung von Äthylen in Gasen 110.
Treibs, W. Jodometrische Peroxydbestimmung 304.
Treje, R. und Benedicks, C. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41.
Tressler, D. K. siehe Kirk, M. M.
Triem, G. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Tschentscher, E. siehe Goubeau, J.
Tseng, Chao-Lung, Hu, Mei und Chiang Ming-Chien. Bestimmung von Fluor als Calciumfluorid 509.
Turba, F. Chromatographische Analyse der Aminosäuren 566.
Turba, F. und Richter, M. Trennung von Aminosäuren 570.

Übel, M. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 510.
Ulmann, M. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].

Vaubel, R. siehe Strohecker, R.
Vaubel, W. Thermische Zersetzung von Bariumsulfat 222.
Vaughan, E. J. Colorimetrische Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim und einem Oxydationsmittel 354.
Vaughn, Th. H. und Nieuwland, J. A. Bestimmung des Fluors als Calciumfluorid 510.
Venturello, G. Berylliumbestimmung auf Grund der Fluorescenzreaktion mit Morin 328. – Trennung von Beryllium, Aluminium und Magnesium durch chromatographische Analyse 328.
Verdier, E. T. Polarographische Bestimmung von Mangan in Stahl 43, 48, 51.
Vickery, H. B. siehe Pucher, G. W.
Vilikovsky, V. und Kostohryz, M. Bestimmung des Betains in Brennereischlempe 93.
Vix, H. L. E. siehe Spadaro, J. J.
Vogeler, L. siehe Hermann, P.
Vogt, R. R. siehe Young, C. A.
Volodina, O. A. siehe Dymov, A. M.

Wachholder, K. und Podesta, H. Maßanalytische Bestimmung von Vitamin C 235.
Wagner, B. und Rothenfusser, S. Tabellen zum Eintauchrefraktometer 194.
Wagner, E. siehe Müller, E.
Wahren, H. Maßanalytische Bestimmung von Vitamin C 235.
Wakeman, A. J. siehe Puchler, G. W.
Wannenmacher, R. siehe Kofler, L.
Watters, J. I. und Kolthoff, I. M. Maßanalytische Bestimmung des Mangans nach Oxydation zu Mangan(III)-salz 340.
Weber, A. Ph. Ein einfaches Gerät zur selbsttätigen Filtration 84.
Weibke, F. siehe Fresenius, R. und Jander, G. Handbuch der analytischen Chemie 86 [L]. – Siehe auch Geilmann, W.
Weidlich, H. A. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Weiß, K. L. Bestimmung von Silicium im Stahl 31.
Weissler, A. und White, Ch. E. Aluminiumbestimmung durch Fluorescenzmessung mit Pontachrome Blue Black R 336.
Wells, R. C. siehe North, V.
Wenzke, H. H. siehe Pflaum, D. J.
van der Werf, C. A. siehe Donahoe, H. B.
Werkman, C. H. siehe Osburn, O. L.
Werner, O. Colorimetrische Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin 334.
White, Ch. E. und Lowe, C. S. Aluminiumbestimmung durch Fluorescenzmessung mit Morin 336.
White, Ch. E. siehe auch Fletcher, M. H.; Weissler, A.
Whitmore, W. und Schneider, F. Kobalt-Cadmium-Quecksilberrhodanid 66.
Wiechert, K. und Burandt, Marie-Luise, Bestimmung des Fluors 508 [Or].
Wiegand, R. V. siehe Fenske, M. R.
Wieland, Th. Chromatographische Analyse der Aminosäuren 566.
Wieland, Th. und Wirth, L. Chromatographische Analyse von Aminosäuregemischen 566.
Wiesenberger, E. Mikroapparatur für die Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen durch Hydrierung 72.
Willard, H. und Kaufmann, S. Colorimetrische Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-Salz 347.

Willard, H. H. und Young, Ph. Oxydation von telluriger Säure mittels Cer(IV)-sulfats 164.
Willems, F. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 26, 41. – Siehe auch Bihet, O. L.
Willstaedt, H. und Bárány, F. Colorimetrische Bestimmung von Aneurin mit 2,4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid 55.
Wilson, C. P. siehe Jule, J. A. C.
Winkel, A. und Maas, H. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kaliums mit Dipikrylamin 1.
Winkler, H. siehe Halfter, G.
Winkler, L. W. Bestimmung von freiem Chlor in gechlortem Trinkwasser 399.
Winterstein, A. und Stein, Gertrud, Einschlämmverfahren bei der chromatographischen Adsorptionsanalyse 276.
Wirth, L. siehe Wieland, Th.
Wittorf, N. Bildung von Glyoxim 207, 209.
Wodjagina, L. siehe Teplitzki, I.
Wolf, P. A. und Corley, R. C. Wirkung des Tryptophans 580.
Wood, A. A. R. siehe Haywood, F. W.
Wood, A. M. R. siehe Haywood, F. W.
Wood, C. H. Acidimetrische Bestimmung des Aluminiums 334.
Wood, H. G. siehe Osburn, O. L.
Wulff, P. Chlorbestimmung in Brom durch Gefrierpunktermittlung 10 [Or]. – Rationelle Wortabkürzungen in der analytischen Chemie 82.
Wulff, P. und Lundberg, A. Colorimetrische Nickelbestimmung mit Dimethylglyoxim 354, 358.
Würzschmitt, B. Sulfitometrische Bestimmung von Doppelbindungen 549 [Or].
Wyatt, P. F. siehe Strafford, N.

Yellin, H. siehe Mauzy, H. L.
Yi Lung Liu, Flammenphotometrische Bestimmung des Kaliums 262.
Young, C. A., Vogt, R. R. und Nieuwland, J. A. Peroxydbestimmung in Benzinen u. organischen Peroxyden 304.
Young, Ph. siehe Willard, H. H.
Young, R. S. und Hall, A. J. Colorimetrische Kobaltbestimmung als Rhodanid 346. – Trennung des Kobalts von Eisen als Phosphat 350.
Young, R. S., Pinkney, E. T. und Dick, R. Colorimetrische Kobaltbestimmung mit Nitroso-R-Salz in metallurgischen Produkten 348.
Young, R. S. Strickland, E. H. und Leibowitz, A. Maßanalytische Nickelbestimmung mit Dithizonlösung 359.
Young, R. S. siehe auch Hall, A. J.

Yu-Djai Pan. siehe Kolthoff, I. M.
Zawodsky, O. siehe Kremann, R.
Zechmeister, L. und v. Cholnoky, L. Aktivität der Adsorptionsmittel 278.
Ziegler, K. siehe Schwab, G.-M. Handbuch der Katalyse 90 [L].
Zorn, K. Trennung der Asparaginsäure von anderen Säuren 207.
Zumbusch-Pfisterer, Maria, siehe Fischer, W.
Zwenigorodskaja, V. M. Bestimmung von Mangan und Kobalt nebeneinander 344. – Colorimetrische Kobaltbestimmung als Rhodanid 346.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Absaugmethode zur Identifizierung organischer Substanzgemische 272.
p-Acetyl-phenyldiazoniumchlorid zur spektrophotometrischen Bestimmung von Vitamin B_1 in pharmazeutischen Präparaten 55.
Adsorption von Aminosäuren 566.
Adsorptionsindikatoren siehe Azofarbstoffe.
Adsorptionsmittel, Aktivität 276.
Adsorptionsmittelreihe bei der chromatographischen Adsorptionsanalyse 275.
Äpfelsäure, Mikrobestimmung; Oxydative Bromierung bei der Bestimmung 206.
Äthylen, Bestimmung geringer Mengen in Gasgemischen 110.
Äthyl-p-aminoazobenzoltrichloracetat zur colorimetrischen Bestimmung von Vitamin B_1 55.
Aktivitäten von Ionen, Berechnung 481.

Aldehyde und Ketone, maßanalytische Bestimmung mit Sulfit 549.
Alizarin zur Aluminiumbestimmung 336.
Alkali-Labilität von Stärkeprodukten, vereinfachte Methode zur Bestimmung 92.
Alkaloide, konduktometrische Titration nach K. E. Stumpf 373.
Alkoholgehalt, Bestimmung in Tomatenkonserven 93.
Alkylradikale, innere Frequenzen 523.
Aluminium, acidimetrische Bestimmung in Magnesiumlegierungen 334; alkalimetrische Bestimmung in Kieselsäure-Tonerde-Katalysatoren 333; Bestimdurch Fluorescenzmessung mit Morin 336; mit Pontachrome Blue Black R 336; Bestimmung in Handelszink 330; in Magnesiumlegierungen (Elektronmetall usw.) 332, 334; in Manganerzen 332; in Wasser 336; in WO_3 331; Bestimmung mit Alizarin 336; mit Aluminon 335; mit Cupferron 331; mit Phenylhydrazin 332; Bestimmung nach A. Stock 147; Bestimmung nach dem Benzoatverfahren 330; Bestimmung nach der Oxinatmethode 330; colorimetrische Bestimmung als Oxinat 331; colorimetrische Bestimmung in Magnesiumlegierungen 336; in Nichteisenmetallen 335; im Stahl 335; colorimetrische Bestimmung mit Eriochromcyanin 334; gravimetrische Bestimmung 422; maßanalytische Bestimmung mit Natriumfluorid 332; polarographische Analyse 42; potentiometrische Bestimmung mit Natriumfluorid 332; Trennung nach dem Benzoatverfahren 330; Trennung von Beryllium mittels Tannin 327; Trennung von Beryllium und Magnesium durch chromatographische Analyse 328.
Aluminium und Aluminiumlegierungen, photometrische Bestimmung des Berylliums 327.
Aluminium-Ion, Bestimmung durch Phosphattitration 102.
Aluminiumlegierungen, Bestimmung von Nickel und Kupfer nebeneinander 357; colorimetrische Nickelbestimmung 356; polarographische Bestimmung von Kupfer, Zink und Mangan 42.
Aluminiumsulfat, konduktometrische Bestimmung der freien Säure 142.
Amalgame, flüssige, Anwendung zur Bestimmung aromatischer Nitroverbindungen 279.
Aminobenzaldehyde, maßanalytische Bestimmung 287.
α-Amino-β-rhodanpropionsäure, Darstellung 214.
Aminosäuregehalte des Caseins 577.
Aminosäuren, Adsorption 566.
Amino-Stickstoff, Bestimmung 567.
Ammoniak, konduktometrische Bestimmung in Ammoniumsalzen 468.
Ammoniak-Stickstoff, Bestimmung 567.
Ammoniumquecksilberrhodanid zum Nachweis von Zink, Kobalt, Kupfer und Cadmium 60 ff.
Amperometrische Titrationen 313 ff.
Analytische Chemie, Handbuch (R. Fresenius und H. Jander), zweiter Teil, Bde. Ia und III 86 [L]; dritter Teil, Bd. IIb 87 [L].
Aneurin, (Vitamin B_1), colorimetrische Bestimmung mit 2,4-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid 55; Spektrophotometrische Bestimmung mit p-Acetylphenyldiazoniumchlorid in pharmazeutischen Präparaten 55; siehe auch Vitamin B_1.
Anorganische Kolloide (Lottermoser). 80 [L].
Antimon, äußerst empfindliche Mikro-Krystallisationsreaktion 88.
Antipyrin, technisches, Bestimmung von Phenylmethylpyrazolon 97.
Apparatur für die visuelle Konduktometrie 373.
Arbeit und Leistung elektroanalytischer Methoden 381.
Aromatische Nitroverbindungen, Bestimmung mit flüssigen Amalgamen 279.
Aromatische Verbindungen, raman-spektralanalytische Untersuchung 522.
Arsenit, amperometrische Titration 316
Arzneimittelgemische, Bestimmung von Magnesium mit o-Oxychinolin 97.
l-Ascorbinsäure (Vitamin C), potentiometrische Bestimmung mit Kaliumjodat 233; jodometrische Bestimmung 235; siehe auch Vitamin C.
Asparaginsäure, oxydative Bromierung bei der Bestimmung 206; Bestimmung nach Arhimo 206; Trennung 207.
Asymmetrische Trinitroverbindungen, Bestimmung im Rohtritol und gereinigten Tritol 23.
Auflösung von Metallen und Legierungen, Verluste 115.
Azofarbstoffe, Konstitution und Indikatoreigenschaften 398; Eignung als Säure-Base-Indikatoren 404; als Redoxindikatoren 405; als Adsorptions- bzw. Desorptionsindikatoren 420.

Backpulver, ergänzende analytische Bewertung 560.
Barium-Ion, Bestimmung durch Phosphattitration 100.
Bariummolybdat, Löslichkeit 497.
Bariumpyrosulfat 222.
Bariumsulfat, Reduktion zu Bariumsulfid bei den Veraschungsbedingungen des Filters 221; thermische Zersetzung 222.
Bariumsulfid, siehe Bariumsulfat.
Benzoatverfahren zur Bestimmung und Trennung des Aluminiums 330.
Benzoylacrylsäure, Einwirkung von Bisulfit 550.
Beryllium, Bestimmung auf Grund der Fluorescenzreaktion mit Morin 328; mit Chinizarin 329; Bestimmung in biologischem Material durch Fluorescenzmessung 329; gewichtsanalytische Bestimmung in Erzen 326; photometrische Bestimmung mit p-Nitrobenzol-azo-orcin in Legierungen, Mineralien und Erzen 327; Trennung von Aluminium und Magnesium durch chromatographische Analyse 328; Trennung von Aluminium mittels Tannin 327.
Berylliumsalze, konduktometrische Titration nach K. E. Stumpf 373.
Betain, Bestimmung in Brennereischlempe 93.
Biochemische Substanzen, Veraschung 442.
Biologische Materialien, Bestimmung des Berylliums durch Fluorescenzmessung 329; colorimetrische Bestimmung des Kobalts 347, 349; Bestimmung des Nickels 358; Bestimmung kleinster Mengen Kupfer 442.
Bisulfit, Bestimmung neben Sulfoxylat, Thiosulfat und Polythionat 6.
Blei, amperometrische Titration 316; Bestimmung in Manganbronze 341; elektrolytische Bestimmung 151; quantitative Fällung als basisches Bleisalicylat 203; polarographische Bestimmung von unedlen Metallen neben Blei 43.
Bleibronze, Homogenisierung durch Schmelzen 135.
Blei-Ion, Bestimmung durch Phosphattitration 103.
Blei(IV)-oxyd, Umwandlung in Blei(II)-oxyd durch Erhitzen 151.
Bleisalicylat siehe Blei.
Böden, Bestimmung kleinster Mengen Bor 439; Bestimmung kleinster Mengen Kupfer 440, 441; colorimetrische Bestimmung des Kobalts 349.
Bor, Ermittlung kleinster Mengen 435.
Borsäurebestimmung, Destillationsapparat 437.
Brennereischlempe, Bestimmung von Betain 93.
Brom, Bestimmung von Chlor im Brom 10, 12.
Bromal, Darstellung 209.
Bromid-Ion, amperometrische Bestimmung 318.
Bromierungskolben 281.
Bronze, Bestimmung des Aluminiums durch Fluorescenzmessung 337; Bestimmung von Nickel 357; Homogenisierung durch Schmelzen 136; siehe auch Bleibronze, Manganbronze, Nickelbronze.
Büchnertrichter aus Glas mit poröser Glasfilterplatte als Unterlage für Papierscheiben 84.

Cadmium, Nachweis mit Quecksilberrhodanid-Ion 60; Bestimmung von Rhenium im Cadmium 499.
Cadmium-Ion, titrimetrische Bestimmung durch Fällung als $NH_4CdPO_4 \cdot H_2O$ 21.
Cadmiumquecksilberrhodanid, Krystallform, Löslichkeit 61, 62.
Calcium, Bestimmung im Flammenphotometer nach Riehm-Lange 249; schnelle und einfache Bestimmung kleiner Mengen 431.
Calciumcarbonat-Aufschlußmethode in der Mineraluntersuchung 270.
Calcium-Ion, Bestimmung durch Phosphattitration 100.
Calciumlactat als Triebmittel, Untersuchung 561.
Casein, Aminosäuregehalte 577.
Chemisches Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden, 100 Jahre (1848–1948) 363.
Chemisches Rechnen, Grundlagen (Poethke) 96 [L].
Chinizarin (1,4-Dihydrooxyanthrachinon) zur Berylliumbestimmung 329.
Chlor, Bestimmung im Brom 10, 12; Bestimmung von freiem Chlor in gechlortem Trinkwasser 399.
Chlorid-Ion, amperometrische Bestimmung 317.
Chromat, amperometrische Bestimmung 316.
Chromatographische Adsorptionsanalyse von isomorphen Substanzgemischen 271; Adsorptionsmittelreihe 275.
Chromatographische Analyse von Aminosäuregemischen 566; chromatographische Analyse zur Trennung von

Beryllium, Aluminium und Magnesium 328.
Chrom(III)-Ion, Bestimmung durch Phosphattitration 103.
Colorimetrie, „Messung mit abgestimmter Schichtdicke“ 483.
Cupferron zur Aluminiumbestimmung 319. 331.
Cyanid, amperometrische Bestimmung
Cystin 581.

Dampfdruck von Lösungen 300.
p-Derivate, Raman-Spektren 524.
Desorptionsindikatoren siehe Azofarbstoffe.
Destillationsapparat zur Borsäurebestimmung 437.
2,4-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid zur colorimetrischen Bestimmung von Aneurin 55.
1,4-Dihydrooxyanthrachinon siehe Chinizarin.
Dinitrobenzol, Bestimmung mit flüssigen Amalgamen 280.
Dinitrotoluole, Vorkommen im Rohtrinitrotoluol 24.
Dipikrylamin zur Kaliumbestimmung 1.
Dispersionsfilter nach Christiansen u. Weigert 262.
Dithioglykolid, Darstellung 214.
Dithizonlösung, Farbänderung mit destilliertem Wasser 392; mit Metallsalzen 395; Zersetzung an Luft und Licht 395.
Dithizon-Mischfarbenmethode zur Kupferbestimmung 439.
Doppelbindungen, sulfitometrische Bestimmung 549.
Druckregulatoren, Manostaten 323.
Düngemittel, Bestimmung kleinster Mengen Bor 438.

Edelsteine siehe Luminiscenzuntersuchungen.
Einschlämmverfahren bei der chromatographischen Adsorptionsanalyse 276.
Einschlüsse, oxydische, Bestimmung im Stahl 26.
Eintauchrefraktometer, Tabellen 194.
Eisen, Elektrolytische Bestimmung an der Hg-Kathode 429; gravimetrische Bestimmung 424; photometrische Bestimmung mit o-Phenanthrolin 179; polarographische Bestimmung von Mangan neben Eisen 43; Nachweis mit Kakothelin 176; Nachweis und Bestimmung durch Tüpfelprobe 264; Trennung von Kobalt als Phosphat 350; Trennung von Kobalt und Nickel 351.
Eisen(II)-oxyd, Bestimmung im Stahl 26.
Eisen(III)-rhodanidkomplex 306.
Eisen(II)-sulfat, kryst., Darstellung 308.
Eiweißhydrolyse 567.
Elektroanalytische Bestimmungen siehe gravimetrische und elektroanalytische Bestimmungen.
Elektroanalytische Methoden, Arbeit und Leistung 381.
Elektrochemisches Praktikum (Müller) 82 [L].
Elektromagnetischer Spannungsregler 374.
Elektronmetall, Bestimmung des Aluminiums 332.
Elektroplattierungsbäder, Bestimmung des Nickels 359.
Emulsionen siehe Lebertran.
Entfärbungs- und Klärmittel (Aehnelt) 94 [L].
Eriochromcyanin zur Aluminiumbestimmung 334.
Ernteprodukte, Bestimmung kleinster Mengen Bor 437.
Erze, Bestimmung des Berylliums durch Fluorescenzmessung 329; Bestimmung kleiner Mengen Kobalt 343; gewichtsanalytische Bestimmung des Berylliums 326; photometrische Bestimmung des Berylliums 327; potentiometrische Bestimmung von Kobalt 344.

Farbreaktion auf weißes Streptocid 97.
Ferromangan, Bestimmung des Mangans 339.
Fette und Öle, colorimetrische Peroxydbestimmung 303.
Fettsäuren, niedere, Bestimmung nach der Halbdestillationsmethode 299.
Filterplatten, poröse, für Membranfilter hoher Leistung 84.
Filtration, selbsttätige 84.
Flammenphotometer nach Riehm-Lange 249.
Flüchtigkeit von Metallen im Wasserdampfstrom 392.
Flüssige Amalgame, Anwendung zur Bestimmung aromatischer Nitroverbindungen 279.
Fluor, Bestimmung 508; maßanalytische Bestimmung 266.
Flußwasser, Bestimmung des Phenolgehaltes 127.
Formaldehyd, acidimetrische Bestimmung 549, 559; Nachweis mit Kakothelin 177.
Freie Säure, Bestimmung im Aluminiumsulfat 142.
Furfurol, photocolorimetrische Bestimmung 91.

Gasgeschwindigkeitsmesser nach Friedrich 187.
Gasgeschwindigkeitsregulator nach E. H. Riesenfeld 75.
Gasanalyse, Halbmikroverfahren 321; Bestimmung von wenig Äthylen in Gasmischungen 110.
Gerät zur selbsttätigen Filtration 84.
Germaniumspuren, analytische Bestimmung 443.
Gesinterte Metallcarbide, colorimetrische Bestimmung des Kobalts 349.
Gesteine, Bestimmung des Molybdäns 497.
Giftwirkung von Thallium 466, 467.
Glasfilterplatte, poröse, als Unterlage für Papierscheiben im Büchnertrichter 84.
Glimmschichtmethode in der quantitativen Spektralanalyse 486.
Glyoxim, Bildung 207, 209.
Grahamsches Salz (Natriumhexametaphosphat), konduktometrische Titration nach K. F. Jahr 376.
Grignard-Reagens zur Bestimmung von Hydroxylgruppen 92.
Grundlagen des chemischen Rechnens (Poethke) 96 [L].

Halbdestillationsmethode zur Bestimmung der niederen Fettsäuren 299.
Halogene, amperometrische Bestimmung 318.
Handbuch der analytischen Chemie (Fresenius-Jander), Zweiter Teil, Bde. Ia und III 86 [L]. Dritter Teil, Bd. IIb 87 [L].
Handbuch der Katalyse (Schwab, G.-M.) 90 [L].
Handelskresole, Vergleich der Analysenmethoden 95.
Handelszink, Bestimmung des Aluminiums 330.
Hartblei, Homogenisierung durch Schmelzen 133.
Harzaustauscher (Wofatit) zur Abtrennung der Phosphorsäure von Natrium 106; zur Abtrennung von Oxalsäure und Weinsäure 109.
Hefe als Eiweißträger 566; Bestimmung von Oidium lactis in Hefe 93.
Hexametaphosphate, konduktometrische Titration nach K. F. Jahr 373.
Hochempfindliche Versuchsanordnung zur Beobachtung qualitativer Reaktionen 51.
Homogenisierung durch Zusammenschmelzen von Metall- und Legierungsmustern als Vorbereitung zur Analyse 129.
Hydrierungsverfahren zur Mikrobestimmung des Schwefels im organischen Molekül 71.
Hydroxylgruppen, Bestimmung mit Grignard-Reagens 92.

Imitationen von Edelsteinen, Luminiscenzuntersuchungen 95.
Indikatoreigenschaften und Konstitution einiger Azofarbstoffe 398.
Isomorphe Substanzgemische, chromatographische Adsorptionsanalyse 271.

Jodid-Ion, amperometrische Bestimmung 318.

Kakothelin, Wirkung von Red.-Ox.-Systemen, Anwendung zum Nachweis vers hiedener Stoffe 167.
Kalium, Bestimmung im Flammenphotometer nach Riehm-Lange 249; Bestimmung mit Dipikrylamin 1.
Kaliumquecksilberrhodanid $K_2Hg(CNS)_4$ zum Nachweis von Zink, Kupfer, Kobalt und Cadmium 60 ff.
Katalysatoren siehe Kieselsäure-Tonerde-Katalysatoren.
Katalyse in der organischen Chemie (Schwab, G.-M.) 90 [L].
Katalytischer Nachweis von Molybdän 165.
Ketone und Aldehyde, maßanalytische Bestimmung 549.
Kieselsäure, Bestimmung im Roheisen 32; im Stahl 31; titrimetrische Bestimmung 266.
Kieselsäure-Tonerde-Katalysatoren, Bestimmung des Aluminiums 333.
Kippscher Apparat nach Fr. Hein 74.
Klärmittel, Entfärbungsmittel (Aehnelt) 94 [L].
Kobalt, amperometrische Bestimmung 316; Bestimmung in biologischen Materialien 347, 349; in Böden 349; in gesinterten Metallcarbiden 349; in metallurgischen Produkten 348; im Stahl 344, 346, 348, 350; in Werkzeugstählen und Schnellarbeitsstählen 349; Bestimmung neben Mangan 344; colorimetrische Bestimmung als Kobalt-(III)-amminverbindung 350; als Rhodanid 344; mit Kalium-Eisen(III)-cyanid 349; mit konz. Salzsäure 350; mit β-Nitroso-α-Naphthol 349; mit Nitroso-R-Salz 347; elektrolytische Abscheidung an der Hg-Kathode 428; gewichtsanalytische Bestimmung 342; maßanalytische Bestimmung 342; Nachweis mit Quecksilberrhodanid-Ion 60; polarographische Bestimmung

neben Blei 43; potentiometrische Bestimmung mit Eisen(III)-cyanid in Stahl, in metallischem Nickel, in Kobalt-Nioblegierungen und in „Pobedit" 343; Trennung von Eisen 350, 351; von Nickel 351, 352; von Phosphorsäure 219.
Kobalt - Cadmium - Quecksilberrhodanid 66.
Kobalterze, Trennung des Kobalts von Eisen 350.
Kobalt(II)-Ion, Bestimmung und Phosphattitration durch Überführung in Ammoniumkobalt(II)-phosphat 241.
Kobaltkonzentrate, Trennung des Kobalts von Eisen 350.
Kobalt-Nioblegierungen, potentiometrische Bestimmung von Kobalt 343.
Kobaltquecksilberrhodanid, Krystallform, Löslichkeit 61, 62.
Kohlenstoff und Wasserstoff, Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 185.
Kolloidchemie, Einführung (Lottermoser) 80 [L].
Konduktometrie, verbesserte Apparatur für die visuelle Konduktometrie 373.
Konduktometrische Titration als Hilfsmittel zur raschen Bestimmung von Schwefel in organischen und anorganischen Verbindungen 210.
Konstitution und Indikatoreigenschaften einiger Azofarbstoffe 398.
Kresole (Handelskresole), Vergleich der Analysenmethoden 95.
Kupfer, amperometrische Bestimmung 316; Bestimmung in Aluminiumlegierungen 357; in Bodenauszügen und organischen Substanzen 440; Bestimmung nach der Dithizon-Mischfarbenmethode 439; jodometrische Bestimmung nach E. de Haen 132; Ermittlung kleinster Mengen 435; Homogenisierung durch Schmelzen 138; katalytischer Nachweis 176; Nachweis mit Kakothelin 175; mit Quecksilberrhodanid-Ion 60; polarographische Bestimmung in Aluminium- und Zinklegierungen 42; polarographische Bestimmung von unedlen Metallen neben Kupfer 43.
Kupferlegierungen, Bestimmung von Nickel 357.
Kupferoxyd, Verunreinigung durch Alkali 189.
Kupferquecksilberrhodanid, Krystallform 61, 62.
Kupfer-Zink-Quecksilberrhodanid, Zusammensetzung 66.
Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker (Beythien) 92 [L].
Lagermetalle, Homogenisierung durch Schmelzen 133.
Lanthan, Fällung als Lanthanjodat 229; potentiometrische Bestimmung mit Kaliumjodat 229.
Lebensmittelchemiker, Laboratoriumsbuch (Beythien) 92 [L].
Lebertran, einfache Bestimmung in Emulsionen 97.
Legierte Stähle, Bestimmung des Mangans 339.
Legierungen, Homogenisierung durch Zusammenschmelzen 129; photometrische Bestimmung des Berylliums 327; Verluste bei der Auflösung 115; Trennung des Kobalts von Eisen 350.
Lehrbuch der organischen Chemie (Langenbeck) 91 [L].
Leistung und Arbeit elektroanalytischer Methoden 381.
Leitfähigkeitstitration siehe Konduktometrie.
Lichtfilter für colorimetrische Messungen 490.
Luminiscenzuntersuchungen an natürlichen Edelsteinen und ihren Imitationen 95.

Magnesium, Bestimmung in Arzneimittelgemischen mit o-Oxychinolin 97; Trennung von Beryllium und Aluminium durch chromatographische Analyse 328; Trennung von Phosphorsäure 216.
Magnesium-Ion, Bestimmung durch Phosphattitration 101; Versuche zur titrimetrischen Bestimmung durch Fällung als $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ 22.
Magnesiumlegierungen, Bestimmung des Aluminiums 330, 332, 334, 336.
Maleinsäure, qualitativer Nachweis von Spuren und maßanalytische Bestimmung 552 ff.
Malz, Bestimmung der verflüssigenden Wirkung 93.
Mangan, Bestimmung durch Überführen in Mangan(III)-verbindungen 337; Bestimmung in Manganerzen, Ferromangan, Spiegeleisen, Manganstahl, legierten Stählen, Manganbronze usw. 339; Bestimmung nach Oxydation zu Mangan(III)-salz 340; Bestimmung neben Kobalt 344; polarographische Bestimmung in Aluminium- und Zinklegierungen 42; in Eisen 43; im Stahl 48; neben Blei 43; Trennung von Phosphorsäure 217.

Mangan(II)-Ion, titrimetrische Bestimmung durch Fällung als $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$ 19.
Manganbronze, Analysenmethoden 341; Bestimmung des Mangans 339.
Manganerze, Bestimmung des Aluminiums 332; des Mangans 339.
Manganoxyd, MnO, Bestimmung im Stahl 26.
Manganstahl, Bestimmung des Mangans 339.
Manostaten, Sperrflüssigkeit 323.
Membranfilter mit porösen Filterplatten 84.
Mercaptane, Bestimmung durch amperometrische Titration 319.
Messing, Homogenisierung durch Schmelzen 134.
Metalle, Flüchtigkeit im Wassserdampfstrom 392; Verhalten gegen Dithizonlösung 395.
Metalle, unedle, polarographische Bestimmung neben Blei und neben Kupfer 43.
Metalle und Legierungen, Verluste bei der Auflösung 115.
Metall- und Legierungsmuster, Homogenisierung durch Zusammenschmelzen 129.
Metallurgische Produkte, colorimetrische Bestimmung des Kobalts mit Nitroso-R-Salz 348.
Methylalkohol (Methanol), Bestimmung neben Äthylalkohol 290.
Methylenblau, Wirkung von Red.-Ox.-Systemen 167.
Mikrobürette 441.
Mikroelementaranalyse, Verbrennungstemperatur 189.
Mikrogravimetrie, Zentrifugenvorrichtung 85.
Mikro-Krystallisationsreaktionen für Wismut und Antimon 88.
Mikromethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen 185.
Mikrotechnik der organischen quantitativen Analyse 91.
Mikrotitration von Thallium in der Toxikologie 459.
Mineralien, Bestimmung des Aluminiums durch Fluorescenzmessung 337; des Berylliums photometrisch und durch Fluorescenzmessung 327, 329.
Molybdän, Bestimmung in Gesteinen 497; neuer katalytischer Nachweis 165; Trennung von Rhenium 501 ff.
Morin zur Aluminiumbestimmung 336; zur Berylliumbestimmung 328.
Mykoderma, Bestimmung kleiner Mengen 94.

Nahrungsmittel, Bestimmung des Nikkels 358.
Natrium, Bestimmung im Flammenphotometer nach Riehm-Lange 249; quantitative Abtrennung von Phosphorsäure mittels Harzaustauschern (Wofatit) 106.
Natriumhexametaphosphat siehe Grahamsches Salz.
Neusilber, colorimetrische Bestimmung des Nickels 360.
Nichteisenmetalle, colorimetrische Bestimmung des Aluminiums 335.
Nickel, amperometrische Bestimmung 316; Bestimmung in biologischen Materialien 358; in Bronze 357; in Elektroplattierungsbädern 359; in Kobaltstählen und Kobaltlegierungen 352; in Kupferlegierungen 357; in Nahrungsmitteln 358; in natürlichen Wässern 359; in Silicatgesteinen 358; Bestimmung mit o-Nitrososalicylsäure 517; colorimetrische Bestimmung in Aluminiumlegierungen 356, 357; in Nickelkonzentraten, Nickel-Kupferlegierungen, Nickelsulfat, Nickeloxyd, Neusilber usw. 360; im Stahl 354, 355, 356, 358; mit Dimethylglyoxim und einem Oxydationsmittel 354; elektrolytische Abscheidung an der Hg-Kathode 428; Extraktion des Nickeldimethylglyoxims mit Chloroform 358; gewichtsanalytische Bestimmung in fast reinem Nickelmetall 352; maßanalytische Bestimmung im Stahl 353; maßanalytis he Bestimmung mit Dithizonlösung 359; polarographische Bestimmung neben Blei 43; Titration mit Dimethylglyoximlösung 353; Trennung von Eisen 351; von Kobalt 351; von Phosphorsäure 220.
Nickelbronze, Schnellanalyse 360.
Nickelkonzentrate, colorimetrische Nikkelbestimmung 360.
Nickel-Kupfer-Legierungen, colorimetrische Bestimmung des Nickels 360.
Nickelmetall, gewichtsanalytische Bestimmung des Nickelgehaltes 352; potentiometrische Bestimmung von Kobalt 343.
Nickeloxyd, colorimetrische Bestimmung des Nickels 360.
Nickelsulfat, colorimetrische Bestimmung des Nickels 360.

Niedere Fettsäuren, Bestimmung nach der Halbdestillationsmethode 299.
Nitrobenzaldehyde, Bestimmung mit flüssigen Amalgamen 287.
Nitrobenzoesäuren, Bestimmung mit flüssigen Amalgamen 282.
Nitrobenzol, Bestimmung mit flüssigen Amalgamen 280.
p-Nitrobenzol-azo-orcin zur photometrischen Berylliumbestimmung in Legierungen, Mineralien und Erzen 327.
Nitrophenole, Bestimmung mit flüssigen Amalgamen 287.
o-Nitrophenol, Bromierung 287.
o-Nitrosophenol, Darstellung 517; Reaktionen mit Metall-Ionen 517.
Nitroso-R-Salz zur Kobaltbestimmung 347.
o-Nitrososalicylsäure, Darstellung und Verwendung zur Bestimmung des Nikkels 517.
o-Nitrosoverbindungen zur Bestimmung von Metallspuren 517.
Nitrosulfosäuren, Bestimmung mit flüssigen Amalgamen 289.
o-, m-, und p-Nitrotoluol, colorimetrische Bestimmung mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure 140.
Nitrotoluole, Bestimmung mit flüssigen Amalgamen 288.
Nitroverbindungen, aromatische, Bestimmung mit flüssigen Amalgamen 279.
Nitrozimtsäuren, Bestimmung mit flüssigen Amalgamen 285.

Öle, colorimetrische Peroxydbestimmung 303.
Oidium lactis, Bestimmung in Hefe 93.
Oligodynamische Wirkungen 393.
Organische Chemie, Katalyse (Handbuch der Katalyse, Schwab, G.-M.) 90 [L]; Lehrbuch (Langenbeck) 91 [L].
Organische quantitative Analyse, Mikrotechnik 91.
Organische Materialien, colorimetrische Bestimmung des Aluminiums 335; Bestimmung kleinster Mengen Bor 437.
Organische Stoffe, Nachweis mit Kakothelin 167; Vereinfachung der thermischen Analyse 533.
Organische Verbindungen, Bestimmung des Schwefels durch konduktometrische Titration 210; Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 185.
Organische Zweistoffsysteme, Schmelzkurven 543.
Osmiumtetroxyd als Katalysator 484.
Oxalsäure und Weinsäure, Abtrennung mittels Harzaustauschern (Wofatit) 109.
Oxinatmethode zur Aluminiumbestimmung 330.
o-Oxychinolin zur Magnesiumbestimmung in Arzneimittelgemischen 97.
Oxydation von telluriger Säure mittels Cer(IV)-sulfat 164.
Oxydische Einschlüsse, Bestimmung im Stahl 26.

Palladium, amperometrische Bestimmung 316.
Peroxydbestimmung in Benzinen und organischen Peroxyden 304; in Fetten und Ölen 303.
Phenolbestimmung im Flußwasser 127.
Phenylmethylpyrazolon, Bestimmung in technischem Antipyrin 97.
Phosphattitrationen 99.
Phosphorsäure, Abscheidung als Wismutphosphat in der quantitativen Analyse. II. Trennung der Phosphorsäure von den zweiwertigen Kationen, deren Hydroxyde schwache Basen sind 215. – Abtrennung mittels Harzaustauschern (Wofatit). Quantitative Abtrennung von Natrium 106. – Bestimmung neben Vanadinsäure mit Magnesiamischung 231; konduktometrische Bestimmung in Ammoniumsalzen 468; Schnellbestimmung neben Vanadinsäure 231; Trennung von Kobalt 219; von Magnesium 216; von Mangan 217; von Nickel 220; von Zink 219.
Photocolorimetrische Bestimmung von Furfurol 91.
Photometrische Indikation in der Maßanalyse 159.
„Pobedit", Bestimmung von Kobalt 343.
Polarographie, Anwendung zur Bestimmung von Kupfer, Zink, Mangan in Aluminium- und Zinklegierungen 42.
Polarimetrische Titrationen 313.
Polythionat, Bestimmung neben Sulfoxylat, Bisulfit und Thiosulfat 6.
Pontachrome Blue Black R zur Aluminiumbestimmung 336.
Potentiometrische Bestimmung des Thoriums 226; des Lanthans 229; der l-Ascorbinsäure (Vitamin C) 233.
Praktikum, elektrochemisches (Müller) 82 [L].

Qualitative Reaktionen, hochempfindliche Versuchsanordnung zur Beobachtung qualitativer Reaktionen 51.
Quantitative organische Analyse, Mikrotechnik 91.

Quecksilber, Bestimmung als HgS und elektroanalytische Bestimmung 426.
Quecksilberrhodanid-Ion zum Nachweis von Zink, Kobalt, Kupfer und Cadmium 60 ff.

Raman-spektralanalytische Untersuchung einiger aromatischer Verbindungen 522.
Reaktionen, qualitative, hochempfindliche Versuchsanordnung zur Beobachtung qualitativer Reaktionen 51.
Rechnen, Grundlagen des chemischen Rechnens (Poethke) 96 [L].
Redoxindikatoren 405.
Red.-Ox.-Systeme, Wirkung auf Kakothelin und Methylenblau. Anwendungen zum selektiven Nachweis von Thiosulfat, Kupfer, Eisen, Formaldehyd und von Oxydationsmitteln 167.
Refraktometrische Methoden für die Analyse von Lösungen 193.
Regenerierung des Silberreduktors 323.
„Reststrommethode" 313.
Rhenium, Abtrennung und Bestimmung kleiner Mengen in technischen Produkten 495; Bestimmung in Zementkupfer, Cadmium, Röststaub und ähnlichen molybdänarmen Proben 499; colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen 489; Trennung von Molybdän 501 ff.
Röststaub, Bestimmung von Rhenium 499.
Roheisen, Untersuchung auf Silicium und Kieselsäure 32.
Rongalit, Umsetzung mit Sulfit 8.
Rotguß, Homogenisierung durch Schmelzen 137.
Rutheniumsalz als Katalysator bei der manganometrischen Bestimmung von telluriger Säure 484.

Säure-Base-Indikatoren, siehe Azofarbstoffe.
Salze schwacher Säuren, Bestimmung 320.
Sauerstoff, Bestimmung im Stahl 26.
Schädlingsbekämpfungsmittel, Bestimmung von Thallium 465.
Schlacken, quantitative spektralanalytische Bestimmung des Wolframs 486.
Schmelzkurven mit Inflexionspunkten und Mischungslücken der flüssigen Phasen in organischen Zweistoffsystemen 543.
Schnellarbeitsstähle, colorimetrische Bestimmung des Kobalts 349.
Schwache Basen, Bestimmung 321.
Schwefel, Bestimmung in organischen Substanzen 73; in organischen und anorganischen Verbindungen durch konduktometrische Titration 210; Mikrobestimmung im organischen Molekül nach dem Hydrierungsverfahren 71.
Schwermetalloxyde, Bestimmung im Stahl 26, 33.
Seifen und Waschmittel (Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie) 95 [L].
Selenige Säure, Nachweis mit Kakothelin 177; Nachweis neben telluriger Säure mittels Zinn(II)-chlorids 164.
Silber, amperometrische Bestimmung 317.
Silberreduktor, Regenerierung 323.
Silicate, Bestimmung des Berylliums durch Fluorescenzmessung 328.
Silicatgesteine, Bestimmung kleiner Mengen Nickel 358.
Silicium, Bestimmung im Roheisen 32; im Stahl 31.
Spannungsregler, elektromagnetischer 374.
Spektralanalyse, Glimmschichtmethode in der quantitativen Spektralanalyse 486.
Spektrophotometrische Methode zur Analyse von Vitamin B_1 mit p-Acetylphenyldiazoniumchlorid in pharmazeutischen Präparaten 55.
Sperrflüssigkeit für Manostaten 323.
Spiegeleisen, Bestimmung Mangans 339.
Stärkeprodukte, vereinfachte Methode zur Bestimmung der Alkali-Labilität 92.
Stahl, Bestimmung des Aluminiums durch Fluorescenzmessung 337; colorimetrische Bestimmung des Aluminiums 335; potentiometrische Bestimmung von Kobalt 343; colorimetrische Bestimmung des Kobalts mit Nitroso-R-Salz 348; mit konz. Salzsäure 350; als Rhodanid 344, 346; polarographische Bestimmung von Mangan im Stahl 48; colorimetrische Nickelbestimmung 354, 355, 356, 358; maßanalytische Bestimmung des Nickels 353; Bestimmung oxydischer Einschlüsse und von Sauerstoff 26; von Silicium 31; von Schwermetalloxyden, MnO und FeO 26; Vorkommen von Stickstoff 30.
Stickstoff, Vorkommen im Stahl 30.
Streptocid, Farbreaktion auf weißes Streptocid 97.
Strontium-Ion, Bestimmung durch Phosphattitration 100.

Sulfattitration konduktometrisch 211, 215.
Sulfat, neue Bestimmungsmethode 477.
Sulfit, Umsetzung mit Rongalit 8.
Sulfitometrische Bestimmung von Doppelbindungen 549.
Sulfoxylat, Bestimmung neben Bisulfit, Thiosulfat und Polythionat 6.

Tabellen zum Eintauchrefraktometer 194.
Tanninmethode zur Trennung des Berylliums von Aluminium 327.
Taschenbuch für Chemiker und Physiker (D'Ans-Lax) 81 [L].
Technische Fortschrittsberichte (Rassow) Bd. 48; Aehnelt, W. R. Entfärbungs- und Klärmittel 94 [L].
Technische Thermodynamik (Bošnjaković) 94 [L].
Tellurige Säure, Oxydation mit Cer(IV)-sulfat 164; manganometrische Bestimmung mit Rutheniumsalz als Katalysator 484.
Testscheiderohr zur Beobachtung qualitativer Reaktionen 51.
Thallium, Bestimmung mit Bromat in Gegenwart von Eisen und die potentiometrische Mikrotitration in der Toxikologie 459; Giftwirkung 466, 467.
Thallium(I)-Ion, potentiometrische Bestimmung als Thallium-Calciumeisencyanid 239.
Thermische Analyse organischer Substanzen, Vereinfachung 533.
Thermodynamik, technische (Bošnjaković) 94 [L].
Thermoregulator nach Sălăgeanu 197.
Thiosulfat, Bestimmung neben Sulfoxylat, Bisulfit und Polythionat 6; selektiver Nachweis mit Kakothelin 174.
Thiosulfato-Cu(I)-Komplex, Verhalten gegen Kakothelin 170; Erhöhung der Reaktionsfähigkeit gegen Kakothelin 171; Zerstörung des Komplexes 172.
Thorium, potentiometrische Bestimmung mit Kaliumjodat 226.
Tierisches Material, Bestimmung von Thallium 466.
Tomatenkonserven, Bestimmung des Alkoholgehaltes 93.
Toxikologie, Mikrotitration des Thalliums 459.
α-Trinitrotoluol, Bestimmung im Rohtritol 24.
Trinitroverbindungen, asymmetrische, colorimetrische Bestimmung im Rohtritol und gereinigten Tritol 23.
Tritol siehe Trinitroverbindungen.
Tryptophan 580.
Tyrosin, Bestimmung, Permanganatoxydation 207.

„Unbestimmte Reaktionen" 64.
Unedle Metalle, polarographische Bestimmung neben Blei und neben Kupfer 43.
Uranyl-Ion, Bestimmung durch Phosphattitration 105.

Veraschung biochemischer Substanzen 442.
Verflüssigende Wirkung von Malz, Bestimmung 93.
Vergiftungen mit Thallium 466, 467.
Verluste, die bei der Auflösung von Metallen und Legierungen entstehen 115.
Versuchsanordnung, hochempfindliche, zur Beobachtung qualitativer Reaktionen 51.
Visuelle Konduktometrie, verbesserte Apparatur 373.
Vitamin B_1, Bestimmung durch Oxydation zu Thiochrom 55; colorimetrische Bestimmung mit dem Trichloracetat des Äthyl-p-aminobenzols 55; Nachweis und spektrophotometrische Bestimmung mit p-Acetyl-phenyldiazoniumchlorid in pharmazeutischen Präparaten 55; siehe auch Aneurin.
Vitamin C (l-Ascorbinsäure), potentiometrische Bestimmung mit Kaliumjodat 233; siehe auch l-Ascorbinsäure.
Vorbereitung von Metall- und Legierungsmustern zur Analyse: Homogenisierung durch Zusammenschmelzen 129.

Waschmittel, Seifen (Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie) 95 [L].
Wasser, Bestimmung des Nickels in natürlichen Wässern 359; Bestimmung des Phenolgehaltes im Flußwasser 127; colorimetrische Bestimmung des Aluminiums 336.
Wasserstoff, Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 185.
Weinsäure, Abtrennung mittels Harzaustauschern (Wofatit) 109.
Weißes Streptocid, Farbreaktion 97.
Werkzeugstähle, colorimetrische Bestimmung des Kobalts 349.
Wismut, Mikro-Krystallisationsreaktion 88.
Wismutphosphat, Abscheidungsform der Phosphorsäure in der quantitativen Analyse 215.
Wofatit (Harzaustauscher) zur Abtrennung von Oxalsäure und Weinsäure

109; zur quantitativen Abtrennung der Phosphorsäure von Natrium 106.
Wolfram, quantitative spektralanalytische Bestimmung in Schlacken 486.
Wolframtrioxyd, Bestimmung des Aluminiums 331.
Wortabkürzungen in der analytischen Chemie 82.

Zementkupfer, Bestimmung von Rhenium 499.
Zentrifugenvorrichtung für die Mikrogravimetrie 85.
Zink, elektrolytische Abscheidung an der Hg-Kathode 429; Homogenisierung durch Schmelzen 138; Nachweis mit Quecksilberrhodanid-Ion 60; polarographische Bestimmung in Aluminiumlegierungen 45; polarographische Bestimmung neben Blei 43; Trennung von Phosphorsäure 219.
Zinklegierungen, polarographische Bestimmung von Kupfer und Mangan 45, 50.
Zinkquecksilberrhodanid, Krystallform 61.
Zinn, Bestimmung kleinster Mengen 451.
Zinn(II)-chlorid zum Nachweis von seleniger neben telluriger Säure 164.
Zinnlot, Homogenisierung durch Schmelzen 133.
Zusammenschmelzen von Metall- und Legierungsmustern zwecks Homogenisierung als Vorbereitung zur Analyse 129.

Be